

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS HÍDRICOS E
SANEAMENTO AMBIENTAL

**AVALIAÇÃO PONTUAL DA DEGRADAÇÃO E TRANSPORTE DO HERBICIDA
GLIFOSATO NO SOLO DA BACIA DO ARROIO DONATO – PEJUÇARA (RS)**

ANDRÉA SOUZA CASTRO

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e
Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como
requisito para a obtenção do título de Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento
Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Joel Avruch Goldenfum

Co-orientador: Prof. Dr. Nelson Luna Caicedo

Banca Examinadora

Prof. Dr. Gustavo Henrique Merten	IPH/UFRGS
Prof. Dr. Jose Antônio Saldanha Louzada	IPH/UFRGS
Prof. ^a Dr. ^a Maria do Carmo Ruaro Peralba	IQ/UFRGS

Porto Alegre, 17 de Janeiro de 2005.

***Dedico este trabalho aos meus pais,
Kley e Dalva pelo empenho em minha
formação, a Maicon pelo amor e
compreensão, a Jaime e Clara pelo
apoio e incentivo.***

APRESENTAÇÃO

O presente trabalho refere-se à dissertação de mestrado desenvolvida no Programa de Pós-graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação do prof. Dr. Joel Avruch Goldenfum da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e co-orientado pelo Prof Dr. Nelson Luna Caicedo da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas foram importantes para realização deste trabalho, gostaria de agradecer especialmente:

Aos professores Joel Avruch Goldenfum e Nelson Luna Caicedo pela dedicada orientação;

À professora Maria do Carmo Peralba, que sem sua dedicação, boa vontade e orientações na área de Química, não seria possível a realização deste trabalho;

À professora Nilza Maria dos Reis Castro, pelas discussões, sugestões e pelo apoio na realização deste trabalho;

À professora Angela Maestrini, da Universidade Federal de Pelotas, pela revisão do texto, amizade e incentivo;

Ao Professor Gustavo Merten pelos esclarecimentos na área de química dos solos;

Ao agricultor Antônio Zambra e sua esposa, pela permissão da utilização de suas terras para coleta das amostras de solo e amabilidade ímpar, assim contribuindo para o bom andamento da pesquisa;

A todos hidrotécnicos do IPH, que foram fundamentais para a coleta do solo;

À bolsista do Projeto Potiribu, Denise Schutz, no auxílio da análise do Glifosato e pela amizade;

Às bolsistas do laboratório de Química Ambiental do Instituto de Química da UFRGS: Aline Teixeira, Anaf Loureiro e Sinome Barrinuevo, pelo auxílio no laboratório e pela amizade;

Aos amigos e colegas do IPH, em especial Ana Claudia Viero, Ane Marques de Oliveira, Daniela Sanagiotto, Elba Alves, Herenice Serrano, Joana Darc Freire de Medeiros, Laura Acioli, Nilson Teixeira, que contribuíram de alguma maneira para a realização deste trabalho;

À CAPES, pelo financiamento da bolsa de Mestrado;

Ao CNPq/FINEP pelo financiamento da Pesquisa;

A todos professores e funcionários do IPH, pela disposição em auxiliar quando solicitados, em especial à secretária do curso de Pós-Graduação Nadir Solari e à bibliotecária Jussara Silva;

Carinhosamente a Maicon, Jaime e Clara, pela acolhida em sua casa e a toda minha família, pelo apoio, compreensão e incentivo ao longo desta jornada;

Por fim, a todas as pessoas que contribuíram de forma direta ou indireta para realização deste trabalho.

RESUMO

O Glifosato (herbicida sistêmico não seletivo, altamente usado no cultivo de arroz e soja) tem sido muito utilizado sob sistema de plantio direto, na região noroeste do Rio Grande do Sul, podendo ser considerado como o principal herbicida de aplicação.

O presente estudo visa uma avaliação da degradação e transporte do Glifosato na bacia do Arroio Donato, cuja área é de aproximadamente 1,1 km² no município de Pejuçara (RS). As amostras foram coletadas diretamente na lavoura, nas profundidades de 5, 10, 25 e 50 cm de um único ponto da lavoura de soja em dois períodos: 5 e 137 dias após a aplicação do herbicida. As amostras foram extraídas com solução de hidróxido de sódio e os extratos submetidos a processo de *clean up* em resinas CHELEX 100 e AG1-X8, seguido de concentração em rotavapor. Os extratos, assim obtidos, foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), com reação pós-coluna. Os resultados obtidos revelaram que nas amostras da coleta após cinco dias de aplicação do herbicida, o Glifosato foi somente detectado nas profundidades de 5 e 10 cm. Já o seu metabólito AMPA (Ácido aminometilfosfônico) foi identificado em todas as profundidades analisadas. Nas amostras da coleta de 137 dias após a aplicação, o herbicida Glifosato só foi constatado na amostra de 5 cm profundidade, enquanto que o seu metabólito AMPA foi identificado em todas as profundidades. Tais dados induzem que ocorre uma baixa tendência de lixiviação do Glifosato para camadas inferiores do solo em estudo, provavelmente devido sua forte interação com o solo. A presença do metabólito AMPA, em todas as camadas em estudo pode indicar sua lixiviação para camadas inferiores uma vez que, foi possível detectá-lo em todas as profundidades. Desta forma, fica claro que não houve degradação total do Glifosato em seu principal metabólito (AMPA) após um período de mais de quatro meses de aplicação.

ABSTRACT

Glyphosate (nonselective, a broad spectrum herbicide used in the cultivation of rice and soya) is extensively used in no-tilling system, in the northwest region of Rio Grande do Sul, where it can be considered as the principal herbicide.

The present study seeks an evaluation of the degradation and transport of Glyphosate in Arroio Donato's hydrological basin, (approximately 1,1 km²) in Pejuçara (Brazil). The samples were collected directly on site, at depths of 5, 10, 25 and 50 cm at a single point of the soya farming in two periods: 5 and 137 days after the application of the herbicide. The samples were extracted using sodium hydroxide solution and the extracts were submitted to a clean up process with CHELEX 100 and AG1-X8 resins, followed by concentration in rotary evaporator. The extracts, were analyzed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC), with post-column reaction. The results for the samples collected after 5 days of application of the herbicide revealed that Glyphosate was only detected at depths of 5 and 10 cm.

Its metabolite AMPA (Aminomethyl Phosphonic Acid) was identified in all analyzed depths. For the samples collected 137 days after the application Glyphosate was only verified at 5 cm depth, but its metabolite AMPA was identified in all depths. Such data induce the existence of a low leaching trend of Glyphosate for deeper layers of the studied soil, probably due to its strong interaction with the soil, staying at this depth. The presence of the metabolite AMPA, in all analyzed layers can indicate its leaching for deeper layers, since it was possible to detect it at all depths. Therefore, it is clear that total degradation of Glyphosate as its main metabolite (AMPA) did not occur after a period of more than four months of application.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Justificativa	1
1.2. Objetivos	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Definição de agrotóxicos	5
2.2. Classificação dos agrotóxicos	6
2.3. Poluição do solo por agrotóxicos.....	7
2.4. Contaminação das águas por agrotóxicos	8
2.5. Características agronômicas, físicas e químicas do herbicida Glifosato	11
2.6. Processo de transporte e transformação do Glifosato no solo	13
2.6.1. Sorção	13
2.6.2. Lixiviação.....	17
2.6.3. Degradação	19
2.7. Importância do sistema de plantio direto.....	22
2.8. Toxicologia e propriedades ambientais do Glifosato	25
2.8.1. Toxicidade aguda em mamíferos.....	27
2.8.2. Toxicidade Crônica.....	27
2.8.3. Efeitos carcinógenos.....	28
2.8.4. Características mutagênicas.....	28
2.9. Métodos de Análise do herbicida Glifosato	28
2.9.1. Cromatografia.....	29
2.9.2. Instrumentação utilizada na análise de Glifosato	29
3. MATERIAS E MÉTODOS.....	31

3.1. Caracterização da Bacia	31
3.1.1. Clima	32
3.1.2. Tipo de solo da bacia	33
3.1.3. Uso do solo	35
3.2. Identificação dos Contaminantes	36
3.3. Análise do herbicida Glifosato	36
3.4. Amostras de Solo	39
3.5. Extração de Glifosato do solo.....	40
3.5.1. Processo Clean up na Coluna Chelex 100.....	41
3.5.2. Processo Clean up de Troca Aniônica.....	43
3.5.3. Concentração das amostras	44
3.6. Reagentes.....	45
3.7. Preparação das soluções	45
3.7.1. Solução da fase móvel.....	46
3.7.2. Solução Oxidativa	46
3.7.3. Solução de 1,2 Fitálico dicarboxialdeído (OPA)	46
3.7.4. Soluções Padrões de Glifosato e AMPA	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1. Composição física do solo.....	48
4.2. Composição química do solo	49
4.3. Curva de Calibração	52
4.4. Análise das amostras	57
4.4.1. Amostra coletada cinco dias após aplicação de Glifosato na lavoura....	58
4.4.2. Amostra coletada 137 dias após aplicação de Glifosato na lavoura	60

4.4.3. Repetição das análises das amostras de solo coletadas cinco dias após a aplicação do Glifosato.....	62
4.5. Índice de recuperação	64
4.6. Comparação entre os dados das três campanhas de coleta.....	69
5. CONCLUSÕES	72
6. RECOMENDAÇÕES	75
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 – Análises granulométricas do solo na bacia do Arroio Donato	48
TABELA 4.2 – Resultado da análise química de macronutrientes do solo	49
TABELA 4.3 – Resultado da análise química do solo.....	50
TABELA 4.4 – Resultado da análise química do solo.....	51
TABELA 4.5 – Análise química dos elementos do solo	51
TABELA 4.6 – Valores obtidos com a integração dos cromatogramas para construção da curva de calibração para o Glifosato	54
TABELA 4.7 – Valores obtidos com a integração dos cromatogramas para construção da curva de calibração para o AMPA.....	56
TABELA 4.8 – Comparação das áreas, tempos de retenção e concentração das amostras nas quatro profundidades analisadas e com as três épocas de coletas .	58
TABELA 4.9 – Área média, tempo de retenção médio e índice de recuperação de Glifosato e AMPA para as amostras de solo	67
TABELA 4.10 – Índice de recuperação do Glifosato e AMPA para as amostras	67
TABELA 4.11 – Comparação das concentrações de Glifosato e AMPA nas diferentes datas de coletas e nas diferentes profundidades.....	70

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – Fórmula estrutural do Glifosato	13
FIGURA 2.2 – Fórmula estrutural do AMPA	13
FIGURA 2.3 – Processos determinantes no transporte e destino dos agrotóxicos Fonte: FOSTER e CHILTON, 1996, p. 30.....	18
FIGURA 2.4 – Vias de metabolização do herbicida Glifosato	21
FIGURA 2.5 – Lavoura com o uso do sistema de plantio direto na bacia do Arroio Donato, Pejuçara - RS.....	24
FIGURA 2.6 – Diagrama de um cromatógrafo a líquido de alta eficiência	30
FIGURA 3.1 – Localização da Bacia do Rio Potiribu	32
FIGURA 3.2 – Mapa de solo da bacia do Arroio Donato, Pejuçara-RS	35
FIGURA 3.3 – Esquema de funcionamento cromatógrafo para análise do herbicida Glifosato.....	37
FIGURA 3.4 – Cromatógrafo Shimadzu série LC-10A utilizado nas análises	39
FIGURA 3.5 – A e B: Eluição da amostra na resina Chelex 100.....	43
FIGURA 3.6 – Eluição da amostra na resina AG1 - X8	44
FIGURA 3.7 – Esquema de funcionamento do sistema de concentração das amostras.....	45
FIGURA 4.1 – Cromatograma do padrão de Glifosato e AMPA na concentração de 100 ppb.....	53
FIGURA 4.2 – Comparação entre as áreas dos cromatogramas do padrão de Glifosato e AMPA nas concentrações de 10, 20, 40, 50 e 100 ppb	53
FIGURA 4.3 – Curva de calibração do Glifosato	55
FIGURA 4.4 – Curva de calibração do AMPA	56

FIGURA 4.5 – Comparação entre cromatogramas das amostras de solo nas profundidades de 5, 10, 25 e 50 cm para a coleta do dia 17/06/2003.....	59
FIGURA 4.6 – Comparação entre cromatogramas das amostras de solo nas profundidades de 5, 10, 25 e 50cm para a coleta do dia 27/10/2003.....	61
FIGURA 4.7 – Comparação entre cromatogramas das amostras de solo nas profundidades de 5, 10, 25 e 50 cm para a coleta do dia 12/12/2003.....	63
FIGURA 4.8 – Curva de calibração do Glifosato, para as amostras fortificas com 2 µg de Glifosato.....	65
FIGURA 4.9 – Curva de calibração do AMPA, para as amostras fortificas com 2 µg de AMPA.....	66

LISTA DE SÍMBOLOS

AAG	Após aplicação do herbicida Glifosato na lavoura
Al _{troc}	Alumínio Trocável
AMPA	Ácido aminometilfosfônico
Ca _{troc}	Cálcio trocável
CEE	Comunidade Econômica Européia
cm	Centímetro
Cmol _c /dm ³	Centi mol de carga por decímetro cúbico
Cmol _c /kg	Centi mol de carga por quilograma
CTC	Capacidade de Troca de Cátions
Cu	Cobre
DL ₅₀	Dose letal para 50% dos animais em experimento
EPA	Agência de Proteção Ambiental Americana
EPSPS	Enzima 5 - enolpiruvilshiquimato - fosfato – síntese
g/L	Gramas por litro
g/mol	Gramas por mol
g/mL	Gramas por mililitro
ha	Hectare (10000 m ²)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
i.a.	Ingrediente ativo
i.a./ha	Ingrediente ativo por hectare

IPAGRO	Instituto de Pesquisas Agronômicas do Estado do Rio Grande do Sul
IPH	Instituto de Pesquisas Hidráulicas
K	Potássio
kg	Quilograma
L.O.D.	Limite observado de Detecção
L.O.Q.	Limite observado de Quantificação
M	Molar
mg	Miligrama
Mg _{troc}	Magnésio trocável
mL/min	Mililitros por minuto
M.O.	Matéria Orgânica
Mn	Manganês
N	Nitrogênio
N.D.	Não detectado
NH ₄ ⁺	Amônio
NO	Óxido de nitrogênio
NO ₂ ⁻	Nitrato
NO ₃ ⁻	Nitrito
OMS	Organização Mundial da Saúde
OPA	1,2 fitálico dicarboxialdeído
ORSTON	Institut Français de Recherche Scintifique pour le Développement em Coopération
P	Fósforo

PD	Plantio Direto
POEA	Polioxietilenamina
ppb	Partes por bilhão
ppm	Partes por milhão
rpm	Rotações por minuto
RR	Roundup Ready
S	Enxofre
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
μg	Microgramas
$\mu\text{g/L}$	Microgramas por litro
$\mu\text{g/kg}$	Microgramas por quilograma
UV	Ultravioleta
Zn	Zinco

1. INTRODUÇÃO

1.1. Justificativa

O constante crescimento da população mundial e a necessidade de produção de quantidades cada vez maiores de alimentos têm exigido um constante aumento nos suprimentos globais de alimentação. Esta demanda, ligada ainda às limitações cada vez maiores no uso da terra, obriga o desenvolvimento de práticas intensivas na agricultura. Os agrotóxicos são parte integrante desta agricultura intensiva para proteção das plantas por serem agentes efetivos de combate às pragas. Segundo de Souza (2004), atualmente fala-se muito em uma agricultura “natural”, isto é, isenta do uso de fertilizantes químicos e agrotóxicos. Segundo o mesmo autor, se um projeto deste tipo fosse executado, ocorreria uma redução de até 50% nas colheitas.

Ao mesmo tempo, o uso em excesso de agrotóxicos nas atividades agrícolas tem sido responsável pela degradação do solo e poluição das águas subterrâneas em muitas áreas onde o cultivo é intensivo.

Os agrotóxicos controlam o surgimento de doenças, pragas, insetos e a invasão de ervas daninhas. Porém, eles trazem efeitos indesejáveis ao meio ambiente como: (1) a destruição de espécies que não estão relacionados às lavouras; (2) o desenvolvimento de imunidade; (3) a acumulação na cadeia alimentícia; (4) as persistências em vários ecossistemas e (5) a contaminação do solo e águas subterrâneas ou superficiais (YONG et al., 1992).

No que diz respeito ao consumo de agrotóxicos por unidade de área cultivada, a média geral do Brasil passou de 0,8 kg de ingrediente ativo por ha (i.a./ha) em 1970, para 1,2 kg de i.a./ha em 1991, sendo destaques os estados de São Paulo com 6,8 kg de i.a./ha e Paraná com 4,2 kg de i.a./ha. As culturas de citros são as que mais utilizam agrotóxicos em termos de quantidade total de i.a., seguidas pelas culturas de soja e cana-de-açúcar. Estas duas últimas merecem atenção, por ocuparem extensas áreas de cultivos (13,6 e 4,8 milhões de hectares para as culturas de soja e cana de açúcar respectivamente) e podem ser grandes fontes potenciais de contaminação pelo uso de agrotóxicos (JACOMINI, 2002).

Nos dias atuais, os herbicidas cujo princípio ativo é à base de Glifosato estão entre os mais vendidos no mundo. Segundo Amarante Junior e Santos (2002), a comercialização do Glifosato representa 60% do mercado mundial de herbicidas, contabilizando um volume de negócios na ordem de US\$ 1,2 bilhões por ano com as vendas deste herbicida. No Brasil o Glifosato é muito usado como dessecante no plantio direto e atualmente amplamente utilizado nas lavouras de soja geneticamente modificadas.

Atualmente o Brasil é o segundo maior produtor de soja do mundo, com uma produção de cerca de 50 milhões de toneladas do grão por ano, que corresponde a 25% da safra mundial. Este montante é menor que a safra de 2003, quando o país foi responsável por quase 27% da safra mundial, que é estimada em 200 milhões de toneladas em 2004. Estima-se que aproximadamente 10 milhões de toneladas ou 20% da produção nacional tenha sido perdida. Isso se deve ao fato de ter ocorrido estiagem na região Sul e excesso de chuva juntamente com a falta de controle da ferrugem asiática no Centro-Oeste. Com esses números o Brasil só perde para os Estados Unidos que possui uma produção de aproximadamente 75 milhões de toneladas por ano (EMPRAPA, 2004).

A soja é o carro chefe das exportações de grãos no Brasil. Em 2003, o grão foi o responsável pelo ingresso direto de US\$ 8,4 bilhões ou 12% de tudo que o Brasil exportou (AGNOL, 2004). A soja é responsável por cerca de 80% do total de grãos exportados (SOUZA, 2004). Segundo o mesmo autor, um dos motivos para o sucesso da soja brasileira no exterior deve-se ao fato de que esta produz óleo com um dos mais elevados teores de qualidade do mundo, fator influenciado pelas boas condições climáticas e aos solos férteis existentes no Brasil.

A soja, cujo nome científico é *Glicine Max, Linneu (Glycine max (L.) Merrill)* foi umas das primeiras culturas geneticamente modificadas a ser comercializada no mercado.

A soja transgênica é o único produto geneticamente modificado comercializado no Brasil, e a Monsanto é a empresa que detém a patente da única variedade de soja existente no mercado, a Roundup Ready (RR) (TRANSGÊNICOS, 2003).

No estado do Rio Grande do Sul, há estimativas de que 90% do cultivo de soja seja de soja modificada geneticamente sendo o estado pioneiro no plantio da variedade transgênica (AGRICULTORES, 2004). Apesar destes números o Brasil ainda não tem uma lei que regulamente o plantio e a comercialização dos grãos geneticamente modificados. A liberação do plantio e venda de soja transgênica na safra 2004/2005 foram realizados somente através da publicação de medida provisória.

A soja RR foi modificada geneticamente para que este cultivar se tornasse resistente ao herbicida Roundup, também da Monsanto, cujo princípio ativo é o Glifosato. Quando a patente do Glifosato expirou na década de 90, outras empresas do ramo começaram a comercializar herbicidas com o ingrediente ativo a base de Glifosato (GREENPEACE, 2004).

Segundo Prata (2002), o comportamento do Glifosato tem sido tema de várias pesquisas. Mas a grande parte desses trabalhos foi realizada sob condições de solo e clima distintas das do Brasil.

O sucesso de vendas do Glifosato deve-se ao fato de que este é muito eficiente no combate de ervas daninhas e por possuir uma baixa toxicidade se comparado a outros herbicidas. Devido a estas características e baixa tendência em contaminar o meio ambiente (ARAÚJO, 2002; AMARANTE JÚNIOR e SANTOS, 2002) este herbicida pode estar sendo utilizado em excesso pelos produtores. O uso em excesso poderia causar muitos danos, como problemas à saúde de seres humanos, contaminação do solo e água (subterrânea e/ou superficial), resistência de algumas espécies de ervas daninhas, devido ao uso prolongado, e a decomposição em outras substâncias químicas que também contaminam o meio ambiente.

Embora haja uma preocupação crescente entre as autoridades e comunidade em geral, poucos estudos neste campo têm sido feitos no Brasil. Este tema em nosso país é de difícil discussão, pois falta uma legislação específica para o assunto. Sendo assim, não existem limites máximos de resíduos estabelecidos para o Glifosato em solo.

Com isso, torna-se muito importante o estudo sobre o índice de contaminação, lixiviação e degradação do Glifosato em solo, bem como sua detecção e quantificação em amostras de diferentes profundidades na lavoura de soja.

1.2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivos avaliar a existência de contaminação; quantificar os níveis de concentração de Glifosato e seu maior metabólito (AMPA); verificar a profundidade do solo em que os dois compostos lixiviam; e ainda avaliar o nível de degradação após a segunda aplicação do herbicida na lavoura nas camadas de 5, 10, 25 e 50 cm de profundidade a partir da superfície em um ponto da lavoura de soja, localizada na cidade de Pejuçara-RS.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Definição de agrotóxicos

Segundo Machado (2001), deixou-se, finalmente, o uso do termo “defensivo agrícola”, que distorcia o conceito e cuja denominação fugia da linha da terminologia internacional, que é “pesticida” ou “praguicida”. Ainda que o Brasil não tenha inserido na nomenclatura oficial o termo “pesticida”, a acolhida do termo “agrotóxico” já coloca em relevo a presença de produto perigoso.

De acordo com Brasil (1989), consideram-se agrotóxicos e afins: “(a) os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos; (b) substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento” .

Os agrotóxicos podem ser classificados em função do agente que combatem. Dentre estes, podemos citar os herbicidas, inseticidas, fungicidas, raticidas, acaricidas.

Os herbicidas são compostos químicos destinados a destruir ou impedir o crescimento de ervas daninhas ou invasoras prejudiciais à lavoura.

Os inseticidas são substâncias químicas utilizadas no combate aos insetos.

Os fungicidas são substâncias utilizadas no combate aos fungos.

Os raticidas destinam ao controle da população de ratos.

Os acaricidas são utilizados no combate aos ácaros.

2.2. Classificação dos agrotóxicos

Segundo Rüegg (1991), os agrotóxicos podem ser classificados de acordo com sua origem em orgânicos ou inorgânicos.

Os agrotóxicos inorgânicos são produtos que contêm metais pesados. Foram muito utilizados no passado, mas foram substituídos pelos orgânicos sintéticos.

Os orgânicos compreendem os de origem vegetal e os orgânicos sintéticos. Os primeiros são de baixa toxicidade e de curta permanência no ambiente. Já os orgânicos sintéticos são mais persistentes nos ecossistemas.

Os agrotóxicos orgânicos sintéticos dividem-se em:

- a) Os *carbamatos* pertencem ao grupo químico dos agrotóxicos compostos por ésteres do ácido metilcarbâmico ou dimetilcarbâmico. Relativamente aos inseticidas fosforados e clorados, os carbamatos são considerados de toxicidade aguda intermediária entre os primeiros e os últimos;
- b) Os *clorados*, os quais estão dentro do grupo químico de agrotóxicos compostos por um hidrocarboneto clorado que possui um ou mais anéis aromáticos, ou mesmo cíclico saturado. Estes, se comparados aos fosforados, clorofosforados e carbamatos são geralmente menos tóxicos em termos de toxicidade aguda, mas são mais persistentes no meio ambiente e podem provocar efeitos destrutivos em longo prazo.
- c) Os *clorofosforados* que são os que possuem um éster de ácido fosfórico e outros ácidos à base de fósforo, que em um dos radicais da molécula possui também um ou mais átomos de cloro. Possuem toxicidade aguda comparável à dos fosforados em geral, sendo também, como éster, degradados rapidamente.
- d) Os *fosforados ou organofosforados*, os quais são formados apenas por ésteres de ácido fosfórico e outros ácidos à base de fósforo. Relativamente aos clorados e carbamatos, os fosforados são geralmente mais tóxicos em termos de toxicidade aguda, porém são degradados mais rapidamente.

A classificação dos agrotóxicos feita em função do perigo que representam leva em conta (entre outros fatores e de acordo com as normas da OMS – Organização Mundial da Saúde) os teores dos ingredientes ativos, estado físico da formulação, sua toxicidade aguda por via oral, dermal ou inalatória e outros efeitos tóxicos graves ou irreversíveis (cancerígenos, mutagênicos, etc.).

Esta classificação situa o produto em quatro classes:

- Classe I: Altamente tóxico
Possui no rótulo do produto um faixa de cor vermelha.
- Classe II: Mediamente tóxico
Possui no rótulo do produto um faixa de cor amarela.
- Classe III: Pouco tóxico
Possui no rótulo do produto um faixa de cor azul.
- Classe IV: Praticamente não-tóxico
Possui no rótulo do produto um faixa de cor verde.

A finalidade desta classificação é de advertir para o grau de cuidados necessários ao manuseio de cada produto.

2.3. Poluição do solo por agrotóxicos

Existem diversos íons ou compostos, de natureza orgânica ou inorgânica que podem contaminar as águas superficiais ou subterrâneas e o solo. Os agrotóxicos estão incluídos nos contaminantes orgânicos mais comuns.

A retenção e a degradação de pesticidas em solos são afetadas por várias propriedades físico-químicas, incluindo os teores de argila, óxidos e matéria orgânica, pH, capacidade de troca de cátions, área superficial específica, porosidade e teor de umidade, assim como a diversidade microbiana presente (MEURER, 2000).

De acordo com Meurer (2000), os agrotóxicos podem ser adsorvidos, lixiviados, degradados ou volatilizados no solo. As superfícies mineral e orgânica do solo podem adsorver moléculas orgânicas fraca ou fortemente, dependendo da força de interação entre o adsorbato e o adsorvente. O processo de adsorção e dessorção também é controlado pelas propriedades

químicas das moléculas, como natureza química do grupo funcional, acidez, ou basicidade dos grupos funcionais, tamanho e forma das moléculas, polaridade, carga e polarizabilidade (medida da extensão em que a distribuição eletrônica de uma espécie pode ser distorcida por uma carga externa) da molécula. Alguns pesticidas acídicos têm diversos grupos funcionais que podem ligar as superfícies dos óxidos, formando um quelato. Um exemplo é o herbicida Glifosato, que tem amina, carboxilato e grupo fosfato.

Os vários componentes do solo, como minerais de argila, materiais compostos de baixa cristalinidade (por exemplo, óxidos), os componentes orgânicos e carbonatos, interagem cada um com outro na presença de água com solutos dissolvidos. Os processos interativos envolvem reações químicas e físicas ou a combinação de ambos. Existem também as forças de atração e repulsão que ocorrem entre os componentes do solo e também entre os solutos dissolvidos nos poros contendo água. Partículas minerais interagem através de camadas de água adsorvida, através da camada difusa de cátions trocáveis e em alguns casos através de contato direto das partículas (YONG, 1992).

A persistência dos agrotóxicos no meio ambiente, ou seja, a duração do efeito, depende fundamentalmente da estrutura química do composto, condições do ambiente e presença de microrganismos capazes de degradar estes contaminantes. A intensidade da atividade microbiana do contaminante dependerá basicamente do princípio ativo do mesmo (MEURER, 2000).

2.4. Contaminação das águas por agrotóxicos

Nos dias de hoje, existe uma preocupação muito grande com a degradação da qualidade da água (subterrânea ou superficial) nas áreas onde o cultivo de lavoura é intenso. Muitos trabalhos descritos na literatura citam a contaminação nos rios, lagos e águas subterrâneas por agrotóxicos e fertilizantes agrícolas.

A contaminação do aquífero ocorre quando há o transporte vertical de partículas do contaminante através do perfil do solo, acompanhando o fluxo da água atingindo o lençol freático. Segundo Feitosa e Manoel Filho (1997), nos aquíferos uma contaminação pode levar muito tempo até manifestar-se

claramente. Isso se deve à lenta circulação das águas subterrâneas, à capacidade de adsorção dos terrenos e ao pequeno tamanho dos canalículos.

Já a contaminação das águas superficiais pode ocorrer através dos agrotóxicos dissolvidos em água ou pelos agrotóxicos associados ao sedimento em suspensão (GOSS, 1992 apud DORES e FREIRE, 2001). Este transporte pode ocorrer através do escoamento da água da chuva para terrenos de menor declividade ou pelo arraste de partículas pelo vento.

Se os agrotóxicos e os fertilizantes forem aplicados em excesso, estes podem lixiviar e alcançar o lençol freático, contaminando assim as águas subterrâneas.

Quando os agrotóxicos e fertilizantes alcançam o ambiente aquático, podem afetar a biota, trazer conseqüências na cadeia alimentar e conseqüentemente prejudicar a saúde humana (MARQUES et al., 2002).

Os fertilizantes são utilizados na agricultura para fornecerem as plantas uma maior fonte de nutrientes, quando este está deficiente. Os três principais nutrientes que são exigidos pelas plantas são: nitrogênio (N), potássio (K) e o fósforo (P). Ocorre muita variação das quantidades aplicadas anualmente de um local para o outro de acordo com cada tipo de plantação.

Segundo estudos realizados por Hirata e Jahnel (1996), uma das áreas de maior risco no Brasil encontra-se no estado de São Paulo, onde os responsáveis pela contaminação através da atividade agrícola são os fertilizantes (30,5%) e os agrotóxicos (40%), sendo estes utilizados nas culturas do algodão, frutas cítricas e cana-de-açúcar. Seguem-se os estados do Paraná (soja, algodão e milho) e Rio Grande do Sul (soja, milho e tomate).

Nos solos tropicais do Brasil aproximadamente 30% do fertilizante N aplicado foi perdido por lixiviação ou denitrificação nas camadas do perfil do solo com profundidade de 0 a 120 cm (CERVELLINI et. al., 1980 apud BIJAY et al., 1995). Segundo Fries e Damolin (1997), denitrificação corresponde ao processo de redução completa do NO_3^- ou NO_2^- para NO ou até N_2 .

Segundo Hirata e Jahnel (1996), a utilização de agrotóxicos e a distribuição do uso de terra não são homogêneos no Brasil. Os estados do sul e do sudeste aplicam cerca de 82,7% do total consumido no país. Somente as plantações do estado de São Paulo usam 35,5% dos agrotóxicos, seguido pelo

Paraná (20,4%), Rio Grande do Sul (13,0%) e Minas Gerais (7%). Foram feitas estimativas de uso de agrotóxicos para cada estado assumindo que a aplicação deste era proporcional à área cultivada. Considerando estas plantações, São Paulo, seguido pelo Paraná, Rio Grande Sul, Minas Gerais, Mato Grosso e Bahia são os maiores consumidores de agrotóxicos do Brasil.

Amarante Júnior e Santos (2002) citam que o herbicida Glifosato, N-(fosfometil) glicina, atualmente representa 60% do mercado mundial de herbicidas não seletivos, contabilizando um total de 1,2 bilhões/ano de dólares com vendas do produto.

Roy et al. (1989) estudaram o movimento, persistência e degradação do Glifosato em solos de floresta setentrional em Ontário no Canadá. Sob condições de campo e após a aplicação de Roundup a uma taxa de 2 kg/ha, foram coletados solos em três profundidades: 5-10cm, 15cm e 15-30cm. No estudo não foi possível detectar resíduo de Glifosato e AMPA na camada de 15 cm e nem na camada de 30 cm, assim considerou-se que ambas substâncias não são lixiviadas.

Brasil (2001), estabeleceu um padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco a saúde. Nesta portaria o valor máximo permitido de Glifosato em água potável é de 500 µg/L.

A EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) estabeleceu como nível de contaminação máxima 700 µg/L de Glifosato para água potável. Já a Comunidade Econômica Européia (CEE) estabelece como concentração máxima admissível de 1 µg/L para agrotóxicos na água potável, como substâncias individuais, desde que a concentração total de agrotóxicos não ultrapasse 0,5 µg/L (AMARANTE JUNIOR e SANTOS, 2002).

Existem poucos estudos no Brasil, onde foram feitos o monitoramento da contaminação de Glifosato em água superficial. Em estudo realizado por Silva (2002), foi detectado Glifosato em concentrações acima de 100 µg/L nas águas do Arroio Pilão, no município de Pelotas no estado do Rio Grande do Sul, 60 dias após a aplicação do herbicida.

Outro estudo realizado por Mattos et al. (2002), mostra que foi encontrado Glifosato nas amostras de água em três pontos distintos da lavoura orizícola, com concentrações de 13, 14,4 e 144 µg/L 30 e 90 dias após aplicação. Resíduos de AMPA foram encontrados até 120 dias após a aplicação, com uma concentração variando de 5 µg/L a 14,5 µg/L.

Através da literatura consultada, foi possível verificar que os estudos existentes mostram pouca tendência de contaminação de água subterrânea por Glifosato através do perfil do solo. A ocorrência de contaminação de água potável por Glifosato parece estar relacionada com a aplicação deste herbicida diretamente em águas superficiais e também devido ao escoamento superficial, que pode ocorrer com o excesso de aplicação deste na lavoura.

2.5. Características agronômicas, físicas e químicas do herbicida Glifosato

O Glifosato ou N-(fosfometil) glicina, é classificado como herbicida não-seletivo, sistêmico, de amplo espectro e pós-emergente, citado como um dos mais vendidos em todo o mundo, em diferentes formulações produzidas por distintas companhias de agrotóxicos (AMARANTE JÚNIOR e SANTOS, 2002). Esse herbicida é amplamente utilizado no Brasil, indicado para o controle de ervas daninhas anuais e perenes, sejam monocotiledôneas ou dicotiledôneas nas culturas de arroz irrigado, cana-de-açúcar, café, citros, maçã, milho, pastagens, soja (plantio direto ou não), uva e em cana-de-açúcar.

Desde 1971, três tipos de Glifosato vêm sendo comercializados: glifosato-isopropilamônio, glifosato-sequisódio (patenteado pela MONSANTO e vendido com o nome comercial *Roundup*[®]) e glifosato-trimesium (patenteado por ICI, atual SYNGENTA). Seja como sal de amônio ou sódio, Glifosato é um organofosforado (SOUZA, 2004).

Por causa da limitada solubilidade na água, o Glifosato é geralmente formulado em herbicidas comerciais como sais monoiônicos, que são mais solúveis, por exemplo, o *Roundup*[®] e o *Polaris*[®], cujas formulações são as seguintes:

- ✓ *Roundup*[®]: 41% sal de isopropilamina de glifosato e surfactate em água.
- ✓ *Polaris*[®]: 48% de sal de isopropilamina de Glifosato e componentes inertes em água.

Podemos citar algumas propriedades físicas e químicas do Glifosato (SOUZA, 2004; MELLO et al., 1997; PRATA, 2002):

- Estado físico: Sólido branco;
- Odor: Inodoro;
- Fórmula molecular: $C_3H_8NO_5P$;
- Massa molecular: $169,1 \frac{g}{mol}$;
- Massa específica: $0,5 \frac{g}{mL}$
- Solubilidade: $12 \frac{g}{l}$, insolúvel para solventes orgânicos.
- Pressão de vapor: desprezível $\frac{g}{mL}$

O herbicida Glifosato atua sobre as plantas daninhas como um inibidor da enzima 5-enolpiruvilshiquimato-fosfato sintase (EPSPS). Esta enzima é responsável pela síntese de três aminoácidos aromáticos considerados essenciais para as plantas (triptofano, fenilalanina e tirosina). Com a inibição da biossíntese desses aminoácidos ocorre uma paralisação do crescimento das plantas e posteriormente sua morte por deficiência metabólica. Nesse processo, os animais não são afetados, pois eles não possuem essa enzima e são incapazes de sintetizar esses aminoácidos (BORGES FILHO, 2001).

Amarelamento, necrose e morte das plantas em dias ou semanas, são conseqüências da ação do herbicida Glifosato (AMARANTE JÚNIOR e SANTOS, 2002). Nas FIG. 2.1 e FIG. 2.2 são apresentadas as fórmulas químicas estruturais do herbicida Glifosato e seu metabólito AMPA.

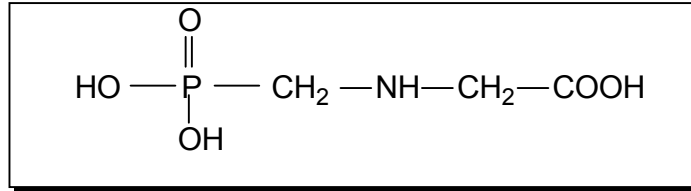


FIGURA 2.1 – Fórmula estrutural do Glifosato

Fonte: SOUZA, 2004, p. 24.

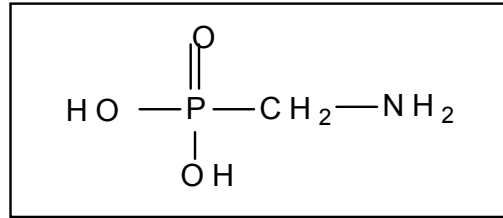


FIGURA 2.2 – Fórmula estrutural do AMPA

Fonte: SOUZA, 2004, p. 24.

Normalmente, as plantas cultivadas não são naturalmente tolerantes a herbicidas cujo princípio ativo é à base de Glifosato. No entanto, o progresso do estudo da engenharia genética tem permitido o desenvolvimento de culturas resistentes a esse herbicida. Isso ocorre devido a introdução do gene CP4 EPSPS (produzido pela bactéria *Agrobacterium* sp.), no genoma das culturas. É este gene que torna a planta transgênica tolerante ao Glifosato (SOUZA, 2004).

2.6. Processo de transporte e transformação do Glifosato no solo

2.6.1. Sorção

Yong et al. (1992) citam que existem três tipos de mecanismos de ligação entre os contaminantes e as partículas do solo, sendo estes: sorção, complexação e precipitação. Aqui será dada mais ênfase à sorção, pois este é o principal mecanismo envolvido na dinâmica do Glifosato no solo. Segundo os mesmos autores, o termo sorção é usado para indicar o processo no qual os solutos (íons, moléculas e a combinação de ambos) são distribuídos entre a fase líquida e a interface das partículas do solo.

Bouchard et al. (1989) apud Prata (2002), citam que a sorção inclui ambos os termos adsorção e absorção. O termo representa a “apreensão” de um soluto pela matriz do solo, não indicando assim o mecanismo envolvido, já que o processo de retenção pode ocorrer devido o processo de adsorção o ou devido a hidrofobicidade (partição hidrofóbica) da molécula. A partição hidrofóbica está relacionada à afinidade de uma molécula orgânica pela fração orgânica do solo. Essa interação está relacionada aos valores de K_{ow} (coeficiente de partição do carbono orgânico) da molécula.

O processo de sorção retarda ou impede o movimento da contaminação através do perfil do solo. Além da sorção, pode ocorrer a dessorção, que nada mais é do que o processo inverso, ou seja, quando determinada concentração de moléculas retorna à solução do solo.

Dos vários fenômenos que podem contribuir para a sorção, interações químicas constituem o maior assunto de interesse nos mecanismos de ligação entre o contaminante e o solo. Quando se torna difícil diferenciar entre os mecanismos de adsorção física, adsorção química e precipitação, o termo sorção é usado para indicar em geral a transferência de material para a interface. Em consideração à interação entre solo e o contaminante, as reações de adsorção que acontecem são processos pela quais solutos de contaminante na solução ficam fixados na superfície de partículas do solo (sólidos) através de mecanismos que buscam satisfazer as forças de atração dos sólidos do solo (superfície). Esses processos são governados pelas propriedades da superfície dos sólidos do solo (inorgânicos ou orgânicos) e a química e físico-química dos contaminantes lixiviados e seus constituintes, como por exemplo: cátions, anions e moléculas não iônicas (YONG et al., 1992).

A complexação é uma interação que ocorre entre as partículas minerais e orgânicas do solo, com o contaminante. Isso ocorre quando as cargas elétricas presentes nas partículas solo atraem íons da solução do solo. (MEURER, 2000).

A precipitação ocorre quando há transferência de solutos da fase aquosa para a interface (superfície dos sólidos ou poros), resultando na acumulação de uma nova substância sólida solúvel. A precipitação pode ocorrer na superfície das partículas do solo ou na água contida nos poros (YONG, 1992).

Para Jonge e Jonge (1999) o pH da solução, a composição catiônica e as forças iônicas são fatores prováveis que influenciam nas características de sorção. Nas lavouras, estes parâmetros variam no tempo em resposta às condições climáticas, aplicações de fertilizantes, adubos, e cal . Variam também no espaço, porque uma rápida infiltração resulta numa menor força iônica nos macroporos condutores de água do que na matriz do solo.

Segundo Glass (1987), os primeiros estudos sobre a adsorção de Glifosato em solos foi publicado por Sprankle et al. (1975), que concluíram que o herbicida adsorveu mais em solos franco-argilosos do que em solos franco-arenosos.

Após a aplicação, o herbicida Glifosato é rapidamente adsorvido e fortemente ligado à maioria dos solos. A adsorção de Glifosato no solo ocorre rapidamente na primeira hora depois da aplicação e existe pouca influência do pH do solo nesta adsorção (SPRANKLE et al., 1975 apud FRANZ et al., 1997).

Segundo Monsanto, 1980 apud Mattos et al., 2002, o Glifosato é fortemente adsorvido no solo pelos colóides de argila e húmus, tendo persistência média de 30 a 90 dias. A persistência deste herbicida depende do teor de matéria orgânica e da atividade microbiana. Também se caracteriza por uma possuir baixa lixiviação e insignificantes perdas por foto-decomposição e/ou volatilização.

Prata (2002), cita que a relação entre altas taxas de sorção do Glifosato e a capacidade dos solos em adsorver fosfatos foi apontada por diversos autores (HANCE et al., 1976; GASS, 1987; MILES e MOYE, 1988; GERRITSE et al., 1996; JONGE et al., 2001).

Bowmer (1982) apud Piccolo et al. (1996) indicou que a quantidade de Glifosato que percolou na solução devido à água de irrigação depois da adsorção em sedimentos siltsos profundos não foi significativa.

A ligação entre o Glifosato e o solo foi atribuída ao ácido fosfórico reagindo com cátions polivalentes adsorvidos nas argilas e geralmente em solos com matéria orgânica (SPRANKLE et al., 1975b e HANCE, 1976 apud PICCOLO et al., 1996).

Sprankle et al. (1975) apud Morillo et al. (1997), verificaram que argilas saturadas em Fe^{3+} , Al^{3+} e matéria orgânica, adsorvem mais Glifosato do que quando saturadas com Na^+ e Ca^{++} . Os autores afirmam que o Glifosato pode ligar-se no solo como um fosfato, possivelmente através do grupo fosfato. Essa conclusão é confirmada pelo fato de que o fosfato compete com o Glifosato nos locais de adsorção nas argilas e nos solos em geral. Esta ligação não parece estar relacionada com a CTC (capacidade de troca de cátions), mas com a valência dos cátions presentes nas argilas (SHOVAL, 1979 apud MORILLO, 1997).

A saturação das argilas com cátions elevou a sorção do Glifosato na seguinte ordem: $\text{Ca}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Al}^3$ (FRANZ et al., 1997).

Morillo et al. (2000), estudaram a adsorção de Glifosato em três solos com diferentes características, influenciados pela adição de cobre. Os autores concluíram que para os solos analisados, a interação do herbicida Glifosato não estava relacionada com a CTC e com o conteúdo de argila, mas com a quantidade de ferro, alumínio, óxidos de baixa cristalinidade e com a matéria orgânica. Os autores citam que a presença de cobre na solução de tratamento aumentou a sorção do Glifosato em dois dos solos analisados. Nestes dois solos isso ocorreu porque este herbicida combina fortemente com o cobre. O complexo Cu – Glifosato parece ter uma maior habilidade em ser sorvido pelo solo do que o Glifosato livre. Já no terceiro solo analisado, a sorção de Glifosato foi muito baixa e não pode ser quantificada. Isso se deve ao fato deste solo possuir altos índices de filosilicatos, o qual tem baixa tendência a

adsorver Glifosato e aos baixos teores de óxidos de baixa cristalinidade e óxidos de alumínio existente.

2.6.2. Lixiviação

Lixiviação é a operação de separar certas substâncias contidas no solo (sais ou contaminantes) por meio de lavagem ou percolação.

Segundo Hertwig (1983), os herbicidas que são aplicados no solo, por influência das precipitações pluviométricas ou irrigações artificiais, têm a tendência de lixiviarem, num movimento descendente através do solo para as camadas mais profundas. Nas regiões mais úmidas essa percolação chega até a trazer preocupação com o movimento para baixo do herbicida, uma vez que essa ocorrência pode torná-lo até ineficaz, colocando-o além da zona de germinação das sementes das plantas daninhas e pode concomitantemente fazer com que não venha a ser seletivo, atingindo prematuramente a zona de germinação da planta cultivada. Os aspectos acima descritos não vêm a ser tão importantes nas regiões semi-áridas, enquanto que nas regiões áridas ocorre o fenômeno da evapotranspiração, onde o movimento da água é maior de baixo para cima, dificultando a penetração do herbicida no solo.

Segundo o mesmo autor, a lixiviação é influenciada por diversos fatores como a topografia, a intensidade das chuvas ou das irrigações artificiais, a capacidade de retenção de água no solo, a formulação e a solubilidade dos herbicidas em água e ainda a força de adsorção dos produtos aos colóides do solo. Esses dois últimos fatores provavelmente são os mais importantes, existindo uma correlação entre eles e que pode ser assim enunciada: à medida que decresce a solubilidade, aumenta a adsorção e com ela, a resistência ao movimento do produto.

Taxas de aplicação de agrotóxicos estão geralmente em uma faixa que varia de 0,2 a 10,0 kg/ha/ano de ingrediente ativo. Taxas de aplicação de agrotóxicos mais altas que estas são comuns, principalmente quando o dessecante é utilizado em uma monocultura. Podem ser usadas tais aplicações para eliminar toda vegetação existente nas ferrovias,

rodovias ou qualquer outra área pavimentada. Geralmente menos que 10% das aplicações de agrotóxicos alcançam a área de interesse; o restante, ou seja, uma parcela muito significativa, permanece no solo durante algum tempo. Este contaminante pode ser lixiviado diretamente para as águas subterrâneas ou em solos menos permeáveis ser escoado por drenos de terra até alcançar os cursos d'água superficiais (FOSTER e CHILTON, 1996).

A FIG. 2.3 mostra os processos que determinam o transporte e destino dos agrotóxicos após aplicação na lavoura.

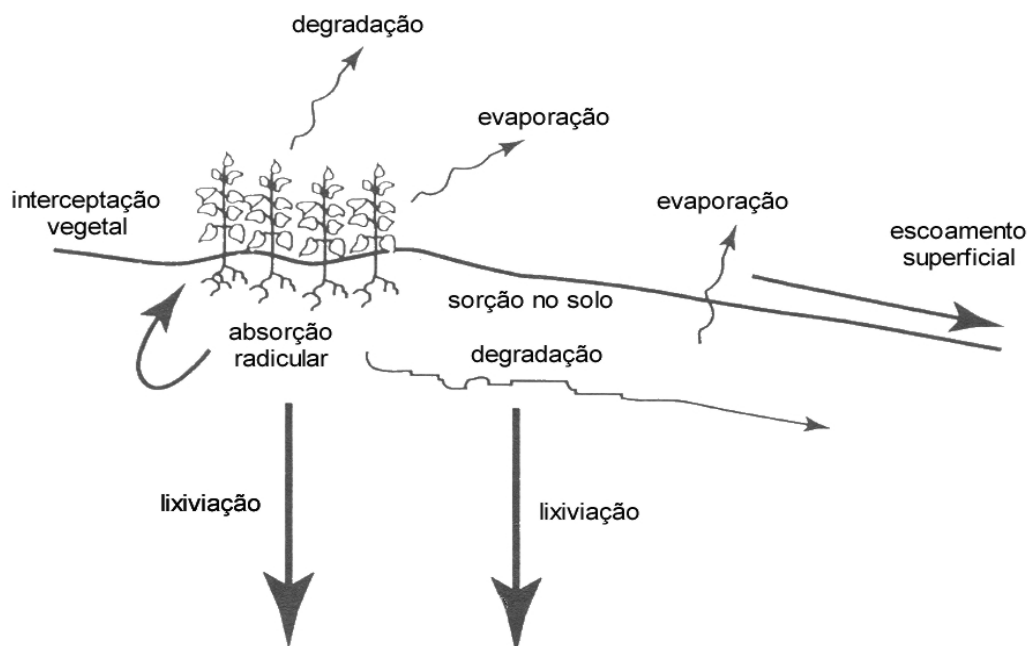


FIGURA 2.3 – Processos determinantes no transporte e destino dos agrotóxicos
Fonte: FOSTER e CHILTON, 1996, p. 30.

Muitos componentes dos agrotóxicos têm solubilidade maior do que 10 µg/L, mas este não é o único fator limitante na lixiviação no solo. O fator de maior importância diz respeito à mobilidade desses contaminantes na solução do solo. Isto varia com a matéria orgânica e/ou com minerais de argila no solo e pode ser expresso pelo coeficiente de partição do carbono

orgânico (K_{ow}). Este coeficiente está normalmente disponível na listas de fabricantes para adsorção sobre a matéria orgânica do solo.

Uma anomalia importante no que diz respeito à mobilidade sub-superficial dos pesticidas é o fato de que alguns são fortemente adsorvidos. Estes componentes que poderiam ser lixiviados estão fixos nas partículas coloidais do solo.

O modo de aplicação e ação do agrotóxico são fatores importantes na lixiviação do solo, mesmo que os contaminantes objetivem as raízes das plantas e insetos, este é muito mais móvel do que atingindo diretamente as folhagens das plantas (FOSTER et al., 1991 apud FOSTER e CHILTON, 1996). A reação química do componente com o perfil do solo também pode ter um importante papel, reduzindo o risco do pesticida lixiviar. Assim tem-se como resultado uma menor geração de resíduos solúveis como, por exemplo, neutralização de combinações ácidas em solos alcalinos.

Segundo vários estudos de lixiviação, estes indicam que o Glifosato possui uma pequena tendência a lixiviar na maioria dos solos. A mobilidade do Glifosato aumenta ligeiramente com o pH e aumenta também com o aumento de níveis de fosfato no solo (FRANZ et al., 1997).

2.6.3. Degradação

A degradação de um pesticida ocorre quando há a alteração na estrutura molecular do produto, por meios abióticos ou bióticos. Os processos abióticos, a fotodegradação e a transformação química são secundários. Já os processos bióticos, ou seja, a biodegradação, são os mais importantes. Quando a transformação é total, ou seja, quando ocorre a formação de CO_2 , H_2O e íons minerais, é chamada mineralização. Quando a transformação é parcial, dando origem a outros produtos (metabólitos), é chamada de metabolização. A tendência é de que os metabólitos sejam menos tóxicos do que os elementos originais (PRATA, 2002).

A transformação química é a forma pela qual, um determinado contaminante ou composto se altera, determinando assim sua persistência e toxicidade no meio ambiente. A mais importante é a hidrólise. A hidrólise é a quebra de compostos devido a influência do H^+ e OH^- presentes na água. Este processo é controlado pelo pH, temperatura, tipo e concentração de cátions e potencial redox (YONG, 1992).

Segundo Souza et al. (1999), a degradação microbiana é considerada a mais importante dos processos de transformações que determinam a persistência dos herbicidas em solos.

Winren-Lehr et al. (1997) observaram que no caso do Glifosato a mineralização deste herbicida é relacionada com a atividade e biomassa de microrganismos no solo.

Segundo Rodrigues e Almeida (1995), os microrganismos são os principais responsáveis pela degradação do Glifosato. Aproximadamente 50% da molécula original é metabolizada em 28 dias, chegando a 90% em 90 dias.

A degradação microbiana do Glifosato produz o seu maior metabólito, o AMPA (Ácido Aminometilfosfônico) que posteriormente é transformado em água, dióxido de carbono e fosfato (FORLANI et al., 1999).

Araújo et al. (2003), estudaram amostras de solo coletadas a 10 cm da superfície, classificados como Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho. Em cada tipo de solo utilizaram-se amostras com e sem histórico de uso de Glifosato. Os autores concluíram que a quantidade de Glifosato existente nas amostras após 32 dias de incubação foi baixa. Observaram que o Glifosato sofreu uma biodegradação por microrganismos do solo, com a formação de AMPA. Os autores concluíram que não existiu diferença entre o solo com histórico de aplicação de Glifosato e o solo nunca tratado com o herbicida. Já o metabólito AMPA foi detectado em todas as amostras após os 32 dias de incubação, numa quantidade de aproximadamente 50% maior nas amostras de solo já tratadas com Glifosato do que nas amostras que não haviam sido expostas ao herbicida. Os resultados indicam que o herbicida

Glifosato teve um efeito positivo na atividade microbiana em curto e longo prazo.

Segundo Liu et al. (1991) apud Araújo (2002), existem duas rotas principais de degradação microbiana do Glifosato: a primeira envolve a clivagem da molécula produzindo o AMPA (ácido aminometilfosfônico) e a segunda pela clivagem da ligação C-P do composto, por ação da enzima C-P liase, produzindo sarcosina. O processo descrito pode ser visualizado na FIG. 2.4.

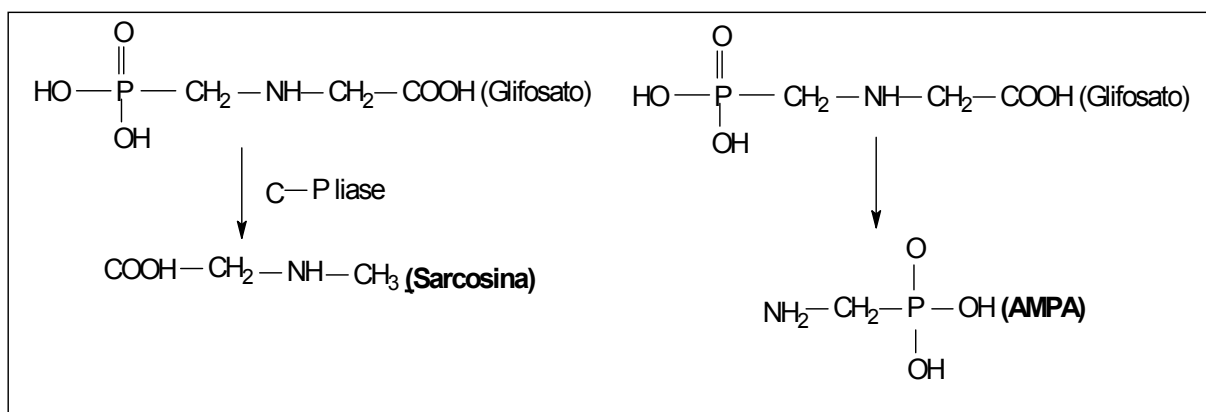


FIGURA 2.4 – Vias de metabolização do herbicida Glifosato

Fonte: Adaptado de DICK e QUINN, 1998 apud ARAÚJO, 2002, p. 13.

Outros estudos sobre a degradação de Glifosato em solos indicam a formação de amônia, fosfato, dióxido de carbono e produtos de fragmentos do carbono dois (glioxalico), na qual pode ser convertido em dióxido de carbono ou incorporado a uma variedade de outros produtos naturais (TOOBY, 1995; SPRANKLE, et al., 1975 e RUEPPEL et al., 1997 apud FRANZ et al., 1997).

O tempo de persistência do Glifosato no solo foi medido em vários locais dos Estados Unidos. No Texas a meia-vida útil é baixa, cerca de três dias, já em Iowa sua persistência foi aumentada para 141 dias (U. S. EPA, 1993 apud COX, 1998). Em Ontário no Canadá a meia-vida útil do Glifosato é bem maior, chegando a 335 dias em três locais destinados a silvicultura (FENG e THOMPSON, 1990). Devido a estudos que determinaram uma elevada persistência do herbicida Glifosato no solo, a

EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) classificou este herbicida como extremamente persistente (COX, 1998).

Mattos et al. (2002), monitoraram amostras de água coletadas em áreas orizícolas submetidas ao plantio direto. Os autores encontram Glifosato nas amostras de água em três pontos distintos da lavoura orizícola, 30 e 90 dias após aplicação. Resíduos de AMPA foram encontrados nas águas dos canais de irrigação até 120 dias após a aplicação.

2.7. Importância do sistema de plantio direto

Matéria orgânica pode ser definida como resíduos vegetais em diferentes níveis de decomposição, a biomassa microbiana, as raízes e a fração denominada húmus (THENG et al., 1989; SANTOS et al., 1999 apud SANTOS e CAMARGO, 1999).

Segundo Tedesco et al. (1995), para o estado do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, temos a seguinte classificação:

- Matéria Orgânica \leq 2,5% - Baixo;
- Matéria Orgânica entre 2,6-5,0% - Médio;
- Matéria Orgânica $>$ 6,0% - Alto.

Apesar da pequena quantidade, se comparada com a fração mineral do solo, a matéria orgânica exerce uma fundamental importância para o sistema agrícola, interferindo nas propriedades químicas, físicas e biológicas do solo. As propriedades químicas são afetadas devido à relação da matéria orgânica e a fertilidade do solo, pois esta é a principal fonte de N, P e S. Também regula a disponibilidade de Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , entre outros e interfere na mobilidade e volatilidade, biodegradabilidade e conseqüentemente fitotoxicidade de outras moléculas como: herbicidas, inseticidas, resíduos de indústrias, sistemas de produção animal e metais pesados (MEURER, 2000).

Já a principal característica física afetada pela matéria orgânica no solo é a agregação. A agregação influencia indiretamente as outras características físicas, como densidade, porosidade, aeração, capacidade de

retenção e infiltração de água no solo, entre outras (SANTOS e CAMARGO, 1999).

Santos e Camargo (1999) citam que as características biológicas do solo são afetadas pela matéria orgânica, pois esta atua como fonte de carbono, energia e nutrientes para os microrganismos. O seu efeito pode ser avaliado a partir da biomassa e atividade microbiana, pois a avaliação destes parâmetros representa uma interação desta sobre as condições biológicas do solo.

Velloso et al. (1982), afirmam que a interação da fração orgânica com pesticidas, macro e micronutrientes, metais pesados, minerais de argila e óxidos controla a disponibilidade destes compostos.

Prata (2002) afirma que o sistema de plantio direto (PD) contribui para a aceleração da mineralização do Glifosato. Isso pode ser explicado pela influência que a palha exerce na atividade biológica do solo. Segundo Pauletti (1999), o emprego de resíduo vegetal proveniente do sistema de plantio direto, juntamente com a rotação de culturas, aumentou a quantidade e diversidade de microrganismos no solo.

A técnica do plantio direto visa perturbar o mínimo possível o solo, mantendo sua estrutura física e biológica.

As pesquisas sobre as técnicas do sistema de PD foram iniciadas em 1940, na Estação Experimental de Rothamsted, próximo de Londres na Inglaterra. Os pesquisadores demonstraram que as plantas podiam crescer muito bem em terra não arada (trabalhada, revolvida), desde que a estrutura do solo estivesse em boas condições e as plantas se desenvolvessem livres da presença das ervas daninhas. Observou-se que as raízes das plantas, particularmente das perenes, são capazes de criar a sua volta um agregado de partículas de terra. Sendo estes agregados responsáveis pela melhora da estrutura do solo (SCHULTZ, 1978).

No plantio direto, a palha pode proporcionar uma série de benefícios para o solo. Com a cobertura, ocorre uma diminuição do processo erosivo e um aumento dos níveis de matéria orgânica no solo. Sabe-se que a matéria orgânica está relacionada diretamente com a fertilidade e conseqüentemente com os rendimentos das culturas ao longo do tempo.

A FIG. 2.5 mostra uma lavoura da bacia do Arroio Donato com uso do sistema de plantio direto.



FIGURA 2.5 – Lavoura com o uso do sistema de plantio direto na bacia do Arroio Donato, Pejuçara - RS

Segundo Cardoso et al. (1997), a palha é muito importante e caracteriza a essência do plantio direto. As múltiplas funções da palha são enumeradas a seguir:

- Reduzir as perdas de solo e água por erosão;
- Diminuir o impacto da chuva, protegendo o solo contra compactação e desagregação dos grumos;
- Aumentar a capacidade de infiltração da água no solo, minimizando os escoamentos superficiais e amenizando as enchentes;
- Estabilizar a temperatura do solo, favorecendo os processos biológicos e a vida no solo;
- Manter a umidade do solo, funcionando como uma “tampa”, reduzindo assim a perda de água por evaporação;

- Agir como reciclador de nutrientes, assegurando alta atividade biológica;
- Aumentar a matéria orgânica no perfil do solo, melhorando a CTC e a estrutura física do solo;
- Ajudar no controle de plantas invasoras, seja por supressão, seja por alelopatia (liberação de substâncias que restringem a germinação de algumas invasoras).

2.8. Toxicologia e propriedades ambientais do Glifosato

Desde a introdução do Glifosato como um herbicida sistêmico para o controle de ervas daninhas perenes ou anuais, uma vasta literatura de dados científicos tem surgido sobre o assunto. A toxicologia do Glifosato tem sido extensamente avaliada em uma variedade de espécies incluindo mamíferos, pássaros, peixes, insetos e a microflora. Parâmetros como curto e longo tempo de toxicidade, efeitos cancerígenos, efeitos mutagênicos, dentro outros foram considerados. A combinação desses resultados sugere fortemente a conclusão de que o Glifosato isoladamente tem um nível muito baixo de toxidade em mamíferos, pássaros e peixes. Há indicação de que o Glifosato não é retido em magnitude significativa no tecido animal (FRANZ et al., 1997).

Sabe-se que os agrotóxicos contêm ingredientes além do princípio ativo, que são chamados de ingredientes inertes. Estes ingredientes servem para melhorar a eficiência do produto e podem ser mais tóxicos que o princípio ativo.

Os ingredientes inertes não são especificados nos rótulo dos agrotóxicos. Um exemplo disse é o herbicida Roundup[®], que possui princípio ativo à base de Glifosato e é composto também por um surfactante chamado polioxietilenamina. Segundo Amarante Júnior e Santos (2002) o surfactante tem a finalidade de impedir a formação de gotas e o alcance de áreas além das folhas pulverizadas. Estudos têm mostrado que produtos compostos por Glifosato e polioxietilenamina (POEA), que é um surfactante, podem ser mais tóxicos que o Glifosato puro (ADAM et al., 1997 apud DALLEGRAVE et al., 2003).

Segundo Oliveira (2002), toxicologia é a avaliação do grau de toxicidade de um agrotóxico, ou seja, são os riscos que este pode causar aos seres humanos, animais e ao meio ambiente.

A capacidade inerente que uma substância química possui é chamada toxicidade, ou seja, é a medida do potencial tóxico de uma substância. Não existem substâncias químicas atóxicas (sem toxicidade). Os maiores fatores que influenciam na toxicidade de uma substância são: frequência da exposição, duração da exposição e via de administração. Existe uma relação direta entre a frequência e a duração da exposição na toxicidade dos agentes tóxicos. Uma substância administrada por via oral numa dosagem de 100 mg pode apresentar apenas sintomas leves, ao passo que 10 mg da mesma substância por via intravenosa podem levar a sintomas graves. Os dados sobre a toxicologia de um agrotóxico e de qualquer substância química são obtidos através de experimentos com animais de laboratório.

O efeito carcinogênico é a capacidade específica que uma substância química tem de produzir câncer ou tumores. É um processo anormal e não controlando de diferenciação e proliferação celular, que inicialmente pode ser localizado, mas podendo estender-se a todo o organismo provocando a morte (OLIVEIRA, 2002). A indução de câncer pelas substâncias químicas ocorre através de uma série complexa de reações individuais. Existem duas seqüências. Numa primeira fase, a célula normal se transforma numa célula neoplásica, através da ativação do metabólito químico carcinogênico, havendo uma combinação do DNA com o carcinogênico final. Numa segunda fase, a partir da célula neoplásica, ocorre o crescimento, surgindo o câncer.

Mutagenicidade é capacidade de uma substância química em induzir mudanças ou mutações no material genético das células (cromossomos). As mutações podem resultar em anomalias congênitas, ou ainda transmitida às gerações futuras.

2.8.1. Toxicidade aguda em mamíferos

A exposição ao Glifosato pode causar irritação na pele e olhos, dor de cabeça, náuseas e diarreia (COX, 1998). Danos hepáticos e renais também podem ser causados quando o herbicida é ingerido em elevadas doses (AMARANTE JÚNIOR e SANTOS, 2002).

A DL₅₀ é o valor do nível de dosagem em mg/kg de peso corpóreo da substância testada, na qual irá induzir mortalidades de 50% no experimento com animais.

A DL₅₀ oral aguda de Glifosato para ratos e coelhos varia de 4 a 6000 mg/kg (ATKINSON, et al., 1985 apud DALLEGRAVE et al., 2003) enquanto a DL₅₀ da POEA (polioxietilenamina) para ratos varia de 1000 a 2000 mg/kg (SAWADA et al., 1988 apud DALLEGRAVE et al., 2003).

Segundo Monsanto (1980) apud Mattos (2002), a dose letal (DL₅₀), baseada na alimentação oral de ratos machos de Glifosato puro é de 4320 mg/kg, enquanto a DL₅₀ dérmica para coelhos é de 7940 mg/kg. A literatura é muito restrita a respeito da toxicidade e os efeitos ambientais para do AMPA. Segundo Birch (1973) apud Willians et al. (2000), a DL₅₀ oral do AMPA para ratos é de 8300 mg/kg. O AMPA possui uma toxicidade aguda muito baixa, sendo classificado na categoria menos tóxica, segundo critérios da EPA (WILLIAMS et al., 2000).

Devido ao baixo valor de toxidade do Glifosato, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) assumiu que este herbicida pertence a categoria IV, ou seja, categoria menos tóxica (FRANZ et. al., 1997).

2.8.2. Toxicidade Crônica

Estudos sobre a toxidade a longo prazo foram feitos para determinar os efeitos da exposição prolongada de altos níveis de Glifosato.

Segundo estudo realizado por Amarante Junior e Santos (2002), alguns autores sugerem que quando administrado em doses elevadas, por um período longo, o Glifosato pode causar defeitos crônicos de nascimento em algumas espécies de animais. Estudos crônicos realizados em ratos demonstram perda de peso, descarga nasal e morte de

matrizes grávidas, juntamente com problemas digestivos. Em humanos, estudos crônicos com alimentação não mostraram perda de peso, efeitos ao pâncreas e ao sangue. Também não há evidências de efeitos carcinógenos.

2.8.3. Efeitos carcinógenos

Baseado na falta de evidências convincentes de efeitos carcinógenos em estudos com camundongos e ratos, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos classificou o Glifosato como pertencente ao grupo E, ou seja, grupo que caracteriza-se por ter evidências não carcinógenas para os humanos (FRANZ, 1997).

2.8.4. Características mutagênicas

Segundo Brasil (1989), um agrotóxico é considerado mutagênico quando há evidências científicas, baseadas em dados validados, de indução de mutações observadas em no mínimo dois testes: um deles para determinar mutações gênicas e o outro para detectar mutações cromossômicas.

O potencial de provocar mutações do Glifosato foi testado em uma grande variedade de ensaios vivos e em vitro. Nenhuma atividade de mutagência foi observada em ensaios com padrões e diretrizes internacionais (WILLIAMS et al., 2000). Segundo o mesmo autor para os dados disponíveis, seu metabólito AMPA indica que este não é “geneticamente tóxico e nem mutagênico”.

2.9. Métodos de Análise do herbicida Glifosato

Em um estudo feito por Amarante Júnior e Santos (2002) foi possível encontrar na literatura análise de Glifosato através de cromatografia líquida de alta eficiência, cromatografia gasosa, cromatografia de camada delgada, espectrofotometria, polarografia e eletroforese. O autor conclui que apesar das várias técnicas utilizadas, a mais citada é a cromatografia líquida de alta

eficiência (CLAE), utilizando derivatização pós-coluna com detector de fluorescência.

2.9.1. Cromatografia

A cromatografia pode ser conceituada como um método físico-químico de separação, no qual os constituintes da amostra a serem separados são particionados entre duas fases, uma estacionária (que fica fixa dentro da coluna) e a outra móvel (solvente que percorre a coluna). A fase estacionária pode ser sólida ou líquida. A líquida é normalmente um líquido viscoso que cobre o interior de um tubo capilar ou a superfície de partículas sólidas empacotadas dentro da coluna. A fase móvel poderá ser um fluido líquido ou um gás. Se a fase móvel for um líquido, a cromatografia será cromatografia líquida, se for um gás, a cromatografia será cromatografia a gasosa (CIOLA, 1998 e HARRIS, 2001).

2.9.2. Instrumentação utilizada na análise de Glifosato

Os aparelhos empregados para efetuar a cromatografia a líquido são chamados de cromatógrafos a líquido, e se caracterizam por terem os seguintes componentes:

- Reservatório e sistema de bombeamento da fase móvel (solvente);
- Sistema de introdução da amostra, que consiste em uma válvula de injeção;
- Sistema analítico – coluna cromatográfica;
- Termostato das colunas, que nada mais é do que um forno para controle da temperatura da coluna;
- Sistema de detecção (um ou mais detectores);
- Um computador para registro e tratamento de dados.

Na FIG. 2.6 pode-se visualizar o diagrama de um cromatógrafo contendo os itens citados anteriormente.

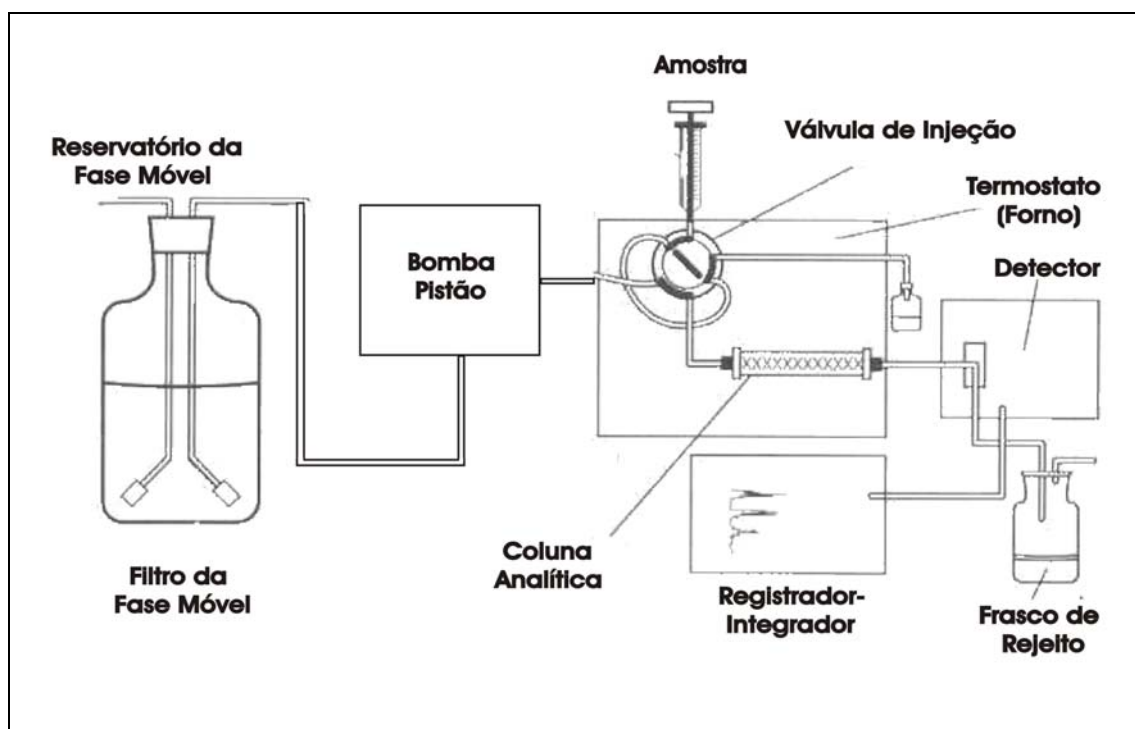


FIGURA 2.6 – Diagrama de um cromatógrafo a líquido de alta eficiência

Fonte: adaptado de CIOLA, 1998, p. 9.

De acordo com a FIG. 2.6, o solvente que está no reservatório é bombeado, através de bombas até a coluna cromatográfica. Nela, efetua-se a separação dos componentes da mistura de acordo com a natureza da fase móvel, fase estacionária e a natureza dos componentes analisados. A fase móvel sai da coluna e passa por um sistema de detecção, de alterações de alguma propriedade específica.

Esta variação é transformada num sinal elétrico, que é convenientemente registrado e tratado matematicamente por um processador conveniente. O gráfico obtido se chama cromatograma.

3. MATERIAS E MÉTODOS

3.1. Caracterização da Bacia

A bacia do arroio Donato, com área de 1,10 km², está localizada no município de Pejuçara ao noroeste do estado do Rio Grande do Sul. Esta bacia compõe um conjunto de sub-bacias embutidas, sendo a maior bacia a do Rio Potiribu-RS (FIG. 3.1). A bacia do Rio Potiribu foi considerada por Bordas e Borges (1990) como bacia representativa de uma das zonas físico-climáticas homogêneas do derrame basáltico sul-rio-grandense.

O derrame basáltico sul-riograndense cobre uma área de aproximadamente 300.000 km², englobando parte dos estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, dos quais 75% foram estudados por Borges e Bordas (1988). Neste estudo, os autores, utilizando como critério a erodibilidade do solo, a erosividade da chuva e o relevo, distinguiram duas zonas homogêneas do ponto de vista do manejo e conservação do solo. A bacia do Rio Potiribu foi selecionada para estudo de uma destas áreas homogêneas.

Em 1989 iniciou-se um projeto de pesquisa na bacia do Rio Potiribu, através de convênio entre o Instituto de Pesquisas Hidráulicas (IPH) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e o Institut Français de Recherche Scientifique pour le Développement en Coopération (ORSTOM/IRD). (CASTRO et al., 2000). Este projeto vem monitorando seis bacias embutidas, com áreas que variam de 0,125 até 563 km², dentre elas a do arroio Donato (1,10 km²), alvo de estudo da presente dissertação.

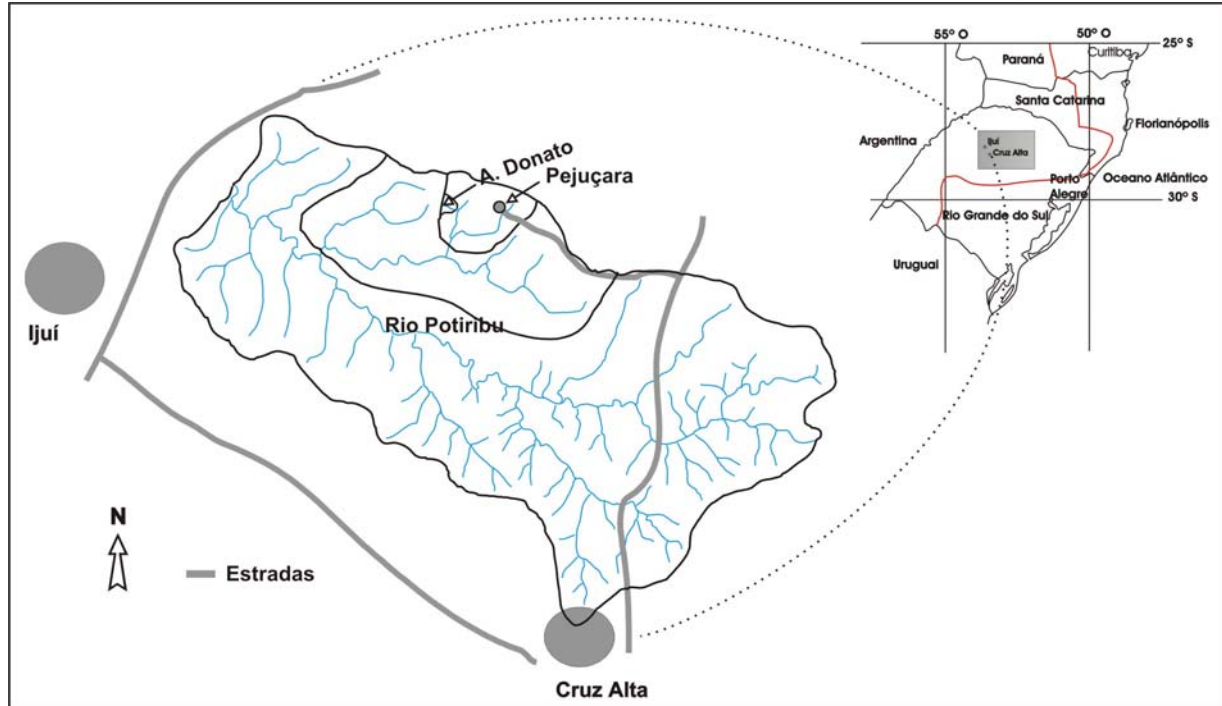


FIGURA 3.1 – Localização da Bacia do Rio Potiribu

Fonte: Adaptado de CASTRO et al., 2000, p. 6.

3.1.1. Clima

Segundo Nimer (1988), pela classificação de Koeppen, o clima da região da bacia do Rio Potiribu é o *Cfa* (mesotérmico brando superúmido sem seca). Isso confere a região um clima temperado úmido sem estação de seca, sendo caracterizado por uma homogeneidade nos índices pluviométricos e ao ritmo estacional de seu regime. A temperatura média mensal varia de 14°C em julho a 24°C em janeiro (VIERO, 2004). Existe também a ocorrência de temperaturas extremas, inferiores a 0°C, no inverno e superiores a 35°C, no verão (CHEVALLIER e CASTRO, 1991).

O regime pluviométrico é regulado pela confrontação do frio e seco anticiclone polar com o anticiclone úmido e quente do Atlântico Sul. A ocorrência de ventos frontais durante todo o ano causam tormentas de intensidade longa a moderada (CASTRO et al., 1993). A média das precipitações é cerca de 1826 mm, sendo bem distribuídas entre os meses do ano, não sendo possível identificar período de estiagem. O mês de Outubro apresenta-se como o mais chuvoso, com uma precipitação média de 219 mm. O mês menos chuvoso é Agosto, com uma precipitação média de 84 mm (MEDEIROS, 2004).

A radiação solar é mais intensa nos meses de outubro a março, tendo os máximos valores nos meses de novembro a janeiro. A evapotranspiração potencial média é de 2,3 mm/dia em junho e 4,2 mm/dia em dezembro, com um total anual aproximando-se dos 1200mm (IPAGRO, 1989 apud MEDEIROS, 2004).

3.1.2. Tipo de solo da bacia

A bacia do Arroio Donato, localizada dentro da bacia do Rio Potiribu, está sobre derrames basálticos da Formação da Serra Geral.

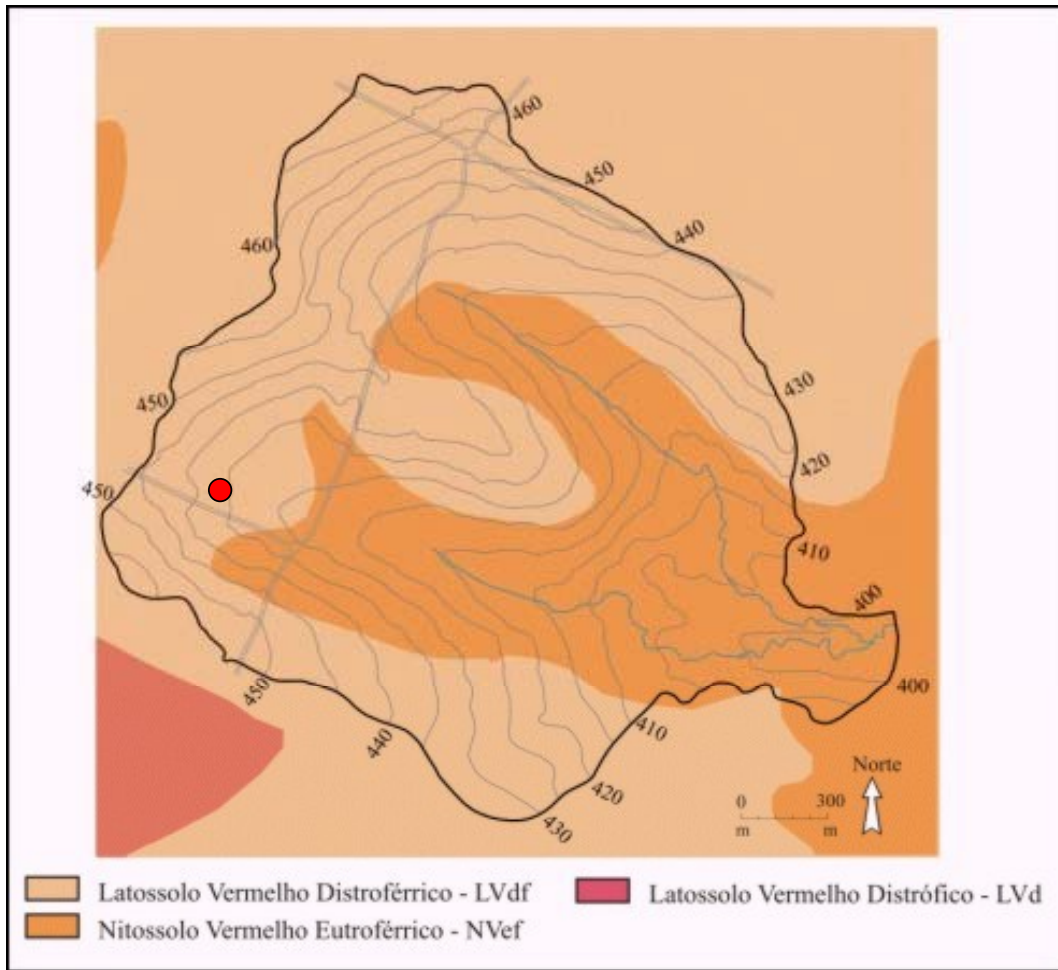
O relevo caracteriza-se por ser ondulado suave, composto por coxilhas com declividade entre 3 a 15% (BORDAS et al.,1990 e MEDEIROS, 2004).

Segundo Castro et al. (2000), de um modo geral, pode – se dizer que os solos dessa bacia são classificados como Latossolo Vermelho Distroférrico (LVdf) e Nitossolo Vermelho Eutroférrico (Nvef). Estes são bem drenados, apesar da textura muito argilosa (+60%). Isso se deve ao fato destes solos possuírem uma estrutura formada por grânulos muito pequenos com aparência de pó de café. Este tipo de estrutura é associado a uma alta capacidade de infiltração de água no solo.

Os Latossolos são caracterizados como solos bem drenados, normalmente profundos a muito profundos. São solos muito intemperizados, têm predomínio de caulinita e óxidos de ferro, o que lhes confere uma baixa capacidade de troca de cátions (atividade da argila <17 cmol_c/kg), acentuada acidez, uma baixa reserva de nutrientes e toxidez por alumínio para as plantas. Os Latossolos Vermelhos com baixa saturação por bases (<50%) e elevado teor de ferro ($\geq 18\%$) são classificados como distroféricos (STRECK et al., 2002).

Os Nitossolos são solos constituídos por material mineral com horizonte B nítico (reluzente) e textura argilosa ou muito argilosa. Em geral são moderadamente ácidos a ácidos, com saturação por bases baixa a alta. São solos profundos e têm uma aparência muito similar aos Latossolos, sendo que possuem pouco incremento de argila com a profundidade e transição difusa a gradual entre horizontes, por isso mostram um perfil muito homogêneo, em que é difícil diferenciar os horizontes. Os Nitossolos são, geralmente, solos ácidos com CTC baixa (argila de baixa atividade), pois como os Latossolos, têm predomínio de caulinita e óxidos de ferro na sua constituição. O Nitossolo Vermelho Eutroférico (NVef) caracteriza-se por ter uma alta saturação por bases ($V \geq 50\%$) e teores de óxidos de ferro de 15% a < 36% do horizonte B (inclusive BA) (EMBRAPA, 1999 e STRECK et al., 2002).

A FIG. 3.2 apresenta o mapa de solos da bacia do Arroio Donato e o ponto de coleta das amostras.



● Local de coleta das amostras de solo

FIGURA 3.2 – Mapa de solo da bacia do Arroio Donato, Pejuçara-RS

3.1.3. Uso do solo

O sistema de plantio da bacia é o plantio direto, ou seja, o sistema na qual utiliza-se um conjunto de técnicas baseadas na ausência de preparo do solo, na cobertura permanente proveniente dos restos da cultura anterior (palha) e na rotação de culturas. Esse tipo de prática se caracteriza pela manutenção dos restos da cultura anterior na superfície do solo. Com isso, a camada mais superficial do solo passa a ser rica em matéria orgânica se comparada com o plantio convencional.

Na bacia do arroio Donato, ocorre a sucessão de culturas através do plantio de soja no verão e trigo no inverno. Com o uso do sistema de plantio direto, o Glifosato é aplicado à lavoura na pré-semeadura, que consiste na eliminação das plantas daninhas antes da semeadura da cultura.

3.2. Identificação dos Contaminantes

Informações foram colhidas com os produtores da região para identificar quais os agrotóxicos mais utilizados nas plantações. Dentre estes podem-se citar: Polares, Glifosato (Glifosato) 480 Agripec, Systhane CE, Derosal 500 SC, Tect 600, Folicur 200 CE, etc.

O agrotóxico escolhido para a realização deste trabalho tem como nome comum o Glifosato e Polares, cuja composição química de ambos é sal de isopropilamina N – (fosfometil) glicina (Glifosato). O motivo desta escolha deve-se ao fato deste produto ser o herbicida mais utilizado na lavoura. Com a utilização de plantas geneticamente modificadas, pode ocorrer aumento nas taxas de aplicação do herbicida, sendo necessário o estudo sobre a contaminação do Glifosato no solo.

3.3. Análise do herbicida Glifosato

Na análise do Glifosato são utilizadas três bombas, pois, além da fase móvel, são necessárias outras duas soluções: solução oxidativa e solução OPA. O Glifosato e o AMPA são separados na coluna cromatográfica de troca catiônica e medidos por derivatização fluorescente de pós-coluna. O detector utilizado nesta análise foi o detector de fluorescência, este excita o analito com um laser e mede as mudanças da fluorescência deste analito. Este tipo de detector é muito sensível, mas somente para alguns constituintes que fluorescem quando expostos a comprimentos de onda selecionados.

Segundo Amarante Júnior e Santos (2002), para análise do herbicida Glifosato, a determinação por fluorescência é o método mais utilizado, devido a maior sensibilidade e seletividade se comparada com outros detectores, como o de absorção por UV (ultravioleta). O Glifosato e o AMPA não são fluorescentes, devendo ser transformados em compostos fluorescentes, através de derivações específicas. A reação de pós-coluna consiste em oxidar o Glifosato em glicina através do hipoclorito de cálcio, que está presente na solução oxidativa. A glicina então reage com 1,2 fitálico dicarboxialdeído (OPA) e na presença de 2-mercaptoetanol forma o fluofór, na qual pode ser detectado no detector de fluorescência.

O esquema de funcionamento do HPLC para análise o herbicida Glifosato é mostrado na FIG. 3.3.

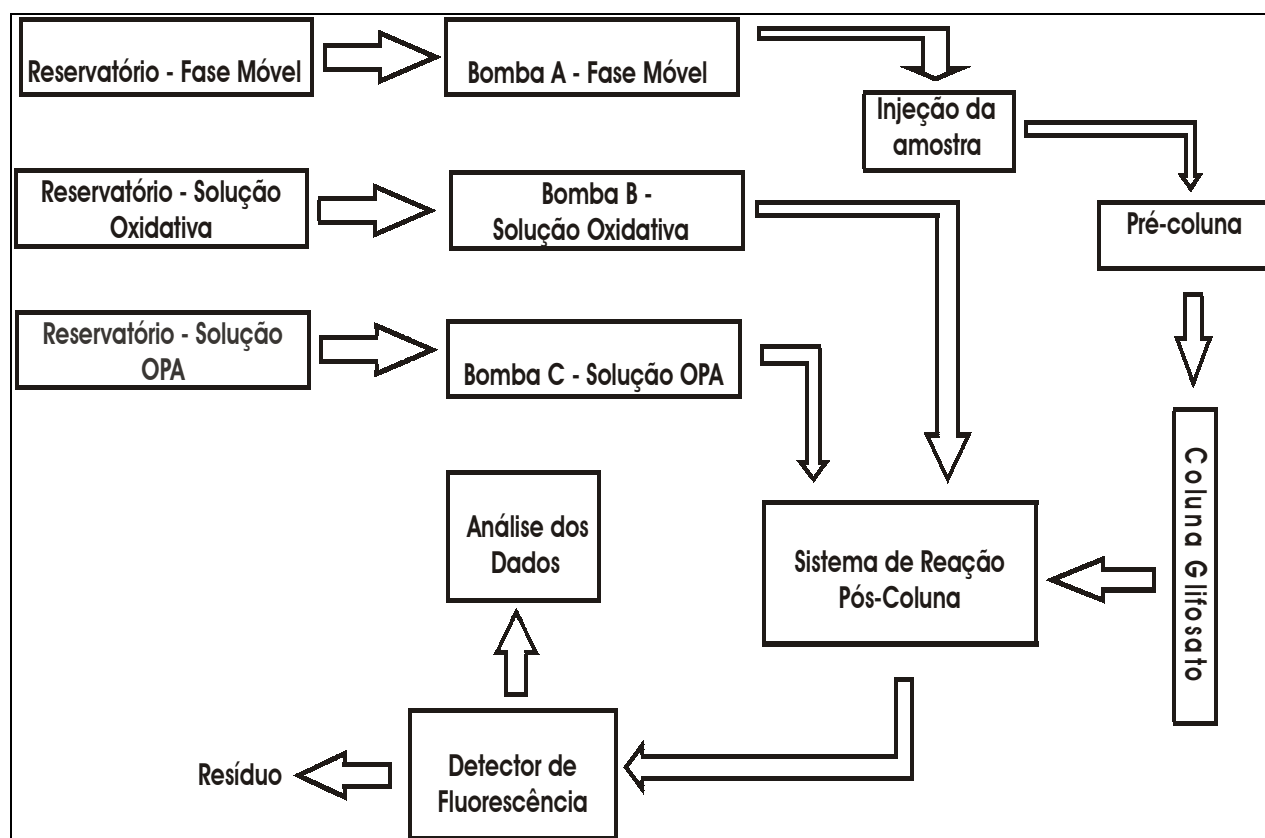


FIGURA 3.3 – Esquema de funcionamento cromatógrafo para análise do herbicida Glifosato

Todas as medições desta análise foram realizadas em um Cromatógrafo Líquido de Alto Eficiência (CLAE) Shimadzu série LC-10A, equipado com três módulos para bombeamento isocrático com fluxo constante Shimadzu LC-10AD, acoplado a um forno Shimadzu CTO-10A para aquecimento da coluna analítica mantida a uma temperatura constante de 50°C; uma coluna de guarda contendo com enchimento C₁₈Corasil 37-55 µm; um sistema de derivação pós-coluna com duas serpentinas de reação Shimadzu CRB-6A, mantidas constantemente a 38°C e um detector de fluorescência RF-10AXL com comprimento de onda de excitação de 340 nm e comprimento de onda de emissão de 440 nm (GLYPHOSATE, 2000). Utilizou-se um módulo de interface CBM-10A que comunica as unidades do cromatógrafo líquido com o sistema de trabalho CLASS-LC10 Shimadzu. As amostras foram injetadas via válvula Rheodyne com loop de 50 µl Cotati, CA, USA.

Foi utilizada nesta análise uma coluna Aminex para análise de Glifosato de troca catiônica [250mm x 4,6mm (9 µm)] na forma K⁺ da *BioRad HRLC*[®].

A velocidade de fluxo para a fase móvel colocada na coluna analítica foi de 0,5 mL/min e os fluxos para as soluções oxidativa e OPA no sistema de pós-reação foram de 0,4 mL/min (GLYPHOSATE, 2000; ABDULLAH et al., 1995; OPPENHUIZEN e COWELL, 1991).

A FIG. 3.4 mostra o cromatógrafo líquido de alta eficiência utilizado para a análise.



FIGURA 3.4 – Cromatógrafo Shimadzu série LC-10A utilizado nas análises

3.4. Amostras de Solo

As amostras de solo foram coletadas em área de cultivo de soja. O ponto escolhido está próximo ao lisímetro, onde há monitoramento. A primeira coleta de solo foi realizada no dia 17/06/2003, ou seja, cinco dias após a aplicação do Glifosato. Amostras foram retidas nas profundidades de 5, 10, 25 e 50 cm de profundidade. A segunda coleta correu no dia 27/10/2003, ou seja, 132 após a aplicação do Glifosato. Antes do plantio da safra de verão, uma terceira coleta ocorreu no dia 12/12/2003, estas amostras foram coletadas cinco dias após a nova aplicação de Glifosato, sendo útil para confirmação dos dados da primeira coleta. As amostras de solo foram armazenadas em sacos plástico envoltos em papel alumínio para evitar que a luz degradasse o Glifosato. Estas mesmas amostras foram mantidas refrigeradas ao longo de todo o transporte e posteriormente congeladas em freezer no laboratório de análises.

As análises de solo foram realizadas no laboratório de Química Ambiental do Instituto de Química (IQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.5. Extração de Glifosato do solo

Devido à elevada polaridade do Glifosato e sua tendência em formar espécies iônicas, a maioria dos procedimentos de extração do herbicida se baseiam em reações ácido-base, onde o composto, inicialmente ligado a espécies iônicas do solo através do grupo fosfato, passa, então, a interagir com íons da solução (CARLISLE e TREVOS, 1988 apud AMARANTE JÚNIOR e SANTOS, 2002). Sendo assim para a extração, utilizam-se soluções de bases fortes (por exemplo, hidróxido de sódio – NaOH e hidróxido de potássio – KOH), sais de bases fortes (como o potássio dihidrogenofosfato – KH_2PO_4) e bases fracas (como hidróxido de amônio – NH_4OH), seguido de retenção/eluição em resinas.

Para extração, foram adaptadas a metodologia usada por Glass (1983), Börjesson e Torstensson (2000) e Aubin e Smith (1992), que extraíram Glifosato de amostras de solo com NaOH 0,1M.

Primeiramente o solo foi descongelado em temperatura ambiente por 24 horas. Após o descongelamento, 25 gramas de solo úmido, correspondendo assim a 20 g seco foram retiradas da amostra. A retirada de 20 gramas (solo seco) da amostra foi feita em triplicata. Para cada campanha de coleta foram extraídas amostras em triplicata das quatro profundidades analisadas, ou seja, três amostras do solo a 5 cm, três amostras do solo a 10 cm, três amostras do solo a 25 cm e três amostras do solo a 50 cm de profundidade. Cada amostra foi colocada em um copo de Béquer e foram adicionados 50 mL de Hidróxido de sódio (NaOH) 0,1M. Estas amostras foram agitadas em ultra-som em três vezes de 45 minutos. O sobrenadante foi recolhido e centrifugado por 15 minutos a 4000 rpm. Após a centrifugação, foram adicionados 10 mL de cloreto de cálcio (CaCl_2) 0,1M a fim de flocular as substâncias suspensas. As amostras foram centrifugadas novamente por 15 minutos a 4000 rpm e então filtradas para remover material particulado. Os líquidos sobrenadantes foram acidificados para pH $2,0 \pm 0,4$ com ácido clorídrico 6M para posterior aplicação em resina Chelex 100 (GLYPHOSATE, 2000).

Nos próximos itens 3.5.1, 3.5.2 e 3.5.3 serão descritos os processos de Clean up e concentração para as amostras de solo no sistema de rotavapor.

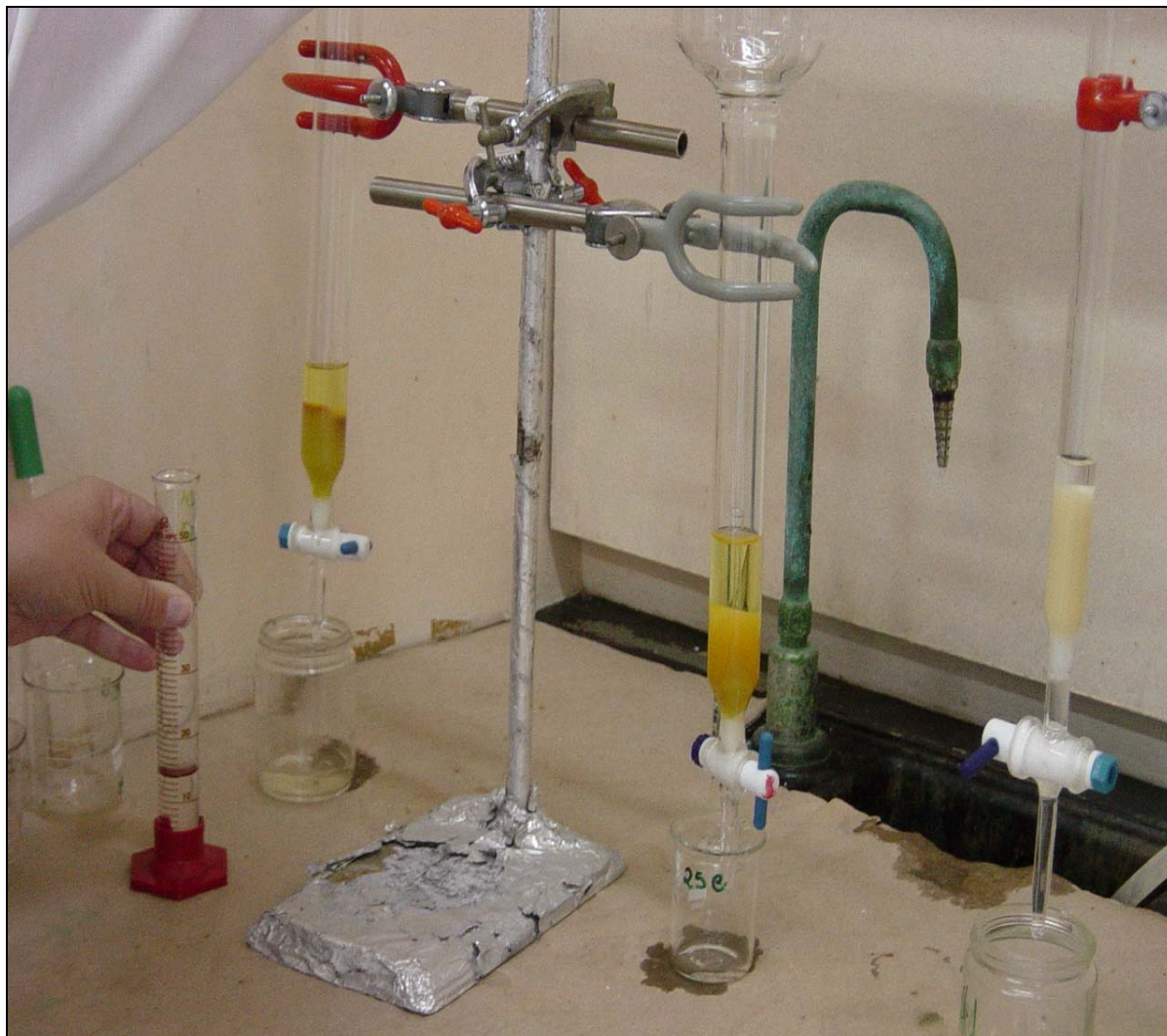
3.5.1. Processo Clean up na Coluna Chelex 100

Primeiramente foi necessário transformar a resina na forma sódica para a forma férrica. A resina Chelex 100 foi convertida para forma férrica, seguindo a metodologia de Cowell et al. (1986). Através de agitação magnética de 900 gramas de resina na forma sódica em 3 litros de água Milli-Q com a adição de 50 mL de HCl 6M seguido de 1 litro de solução de cloreto férrico (FeCl_3) 0,1M. Após repouso da mistura, a fase aquosa foi descartada. Dois litros de água Milli-Q foram adicionados, seguidos de 500 mL da solução FeCl_3 0,1M adicionados à resina sob agitação magnética. A mistura foi deixada em repouso e a fase aquosa foi novamente descartada. Esta lavagem foi repetida. Após, a resina foi transferida para um béquer de 5 litros e lavada com 4 litros de HCl 0,02M. Finalmente, a resina foi transferida para um frasco de vidro âmbar, permanecendo na geladeira a uma temperatura de 4° C.

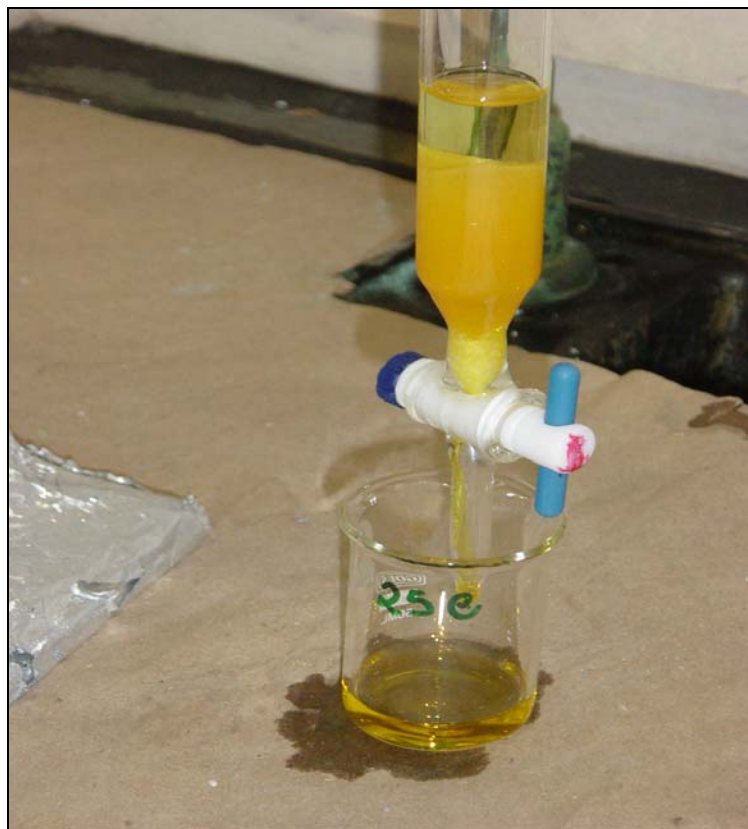
Um volume de 15 mL de resina Chelex 100 na forma férrica (medidos em uma proveta, após deixar o tempo necessário para que a resina decante e haja 15 mL de resina), foram transferidos para uma coluna de vidro com dimensões de 22 cm de altura x 2,2 cm de diâmetro interno e com torneira de teflon. A amostra foi aplicada na coluna e eluída a uma velocidade de 6-8 mL/min. Depois da diluição das amostras, as paredes da coluna e o leito da resina foram lavados com aproximadamente 50 mL de água Milli-Q.

Adicionalmente, a coluna foi lavada com HCl 0,2 M com a torneira totalmente aberta e os eluatos descartados. Os analitos retidos na resina foram eluídos a uma velocidade de aproximadamente 0,4 mL/min com 22 mL de solução de HCl 6M. Os últimos 15 mL do eluato foram combinados com 10 mL de HCl concentrado e transferidos para a coluna de troca aniônica (GLYPHOSATE, 2000).

Na FIG. 3.5 pode-se verificar o processo de eluição da amostra através da coluna Chelex 100.



A



B

FIGURA 3.5 – A e B: Eluição da amostra na resina Chelex 100

3.5.2. Processo Clean up de Troca Aniônica

Um volume de 7 mL de resina de troca aniônica AG1-X8 (medidos em uma proveta, deixando o tempo necessário para que a resina decante e haja 7 mL de resina), foram transferidos para uma coluna de vidro com dimensões de 22 cm de altura x 1,7 cm de diâmetro e com torneira de teflon. Antes de aplicar amostra na coluna, a resina foi lavada com 15 mL de HCl 6M. O eluato da Coluna Chelex 100 foi aplicado com a torneira totalmente aberta. O recipiente de coleta da amostra na coluna Chelex 100 foi lavada com 2 mL de HCl 6M e adicionados na coluna aniônica. Foram aplicados mais 8 mL de solução de HCl 6M e um total de 35 mL de eluato foi coletado em balão de destilação de 250 mL (GLYPHOSATE, 2000).

A FIG. 3.6 mostra a eluição de duas amostras de solo através da resina de troca aniônica AG1-X8.

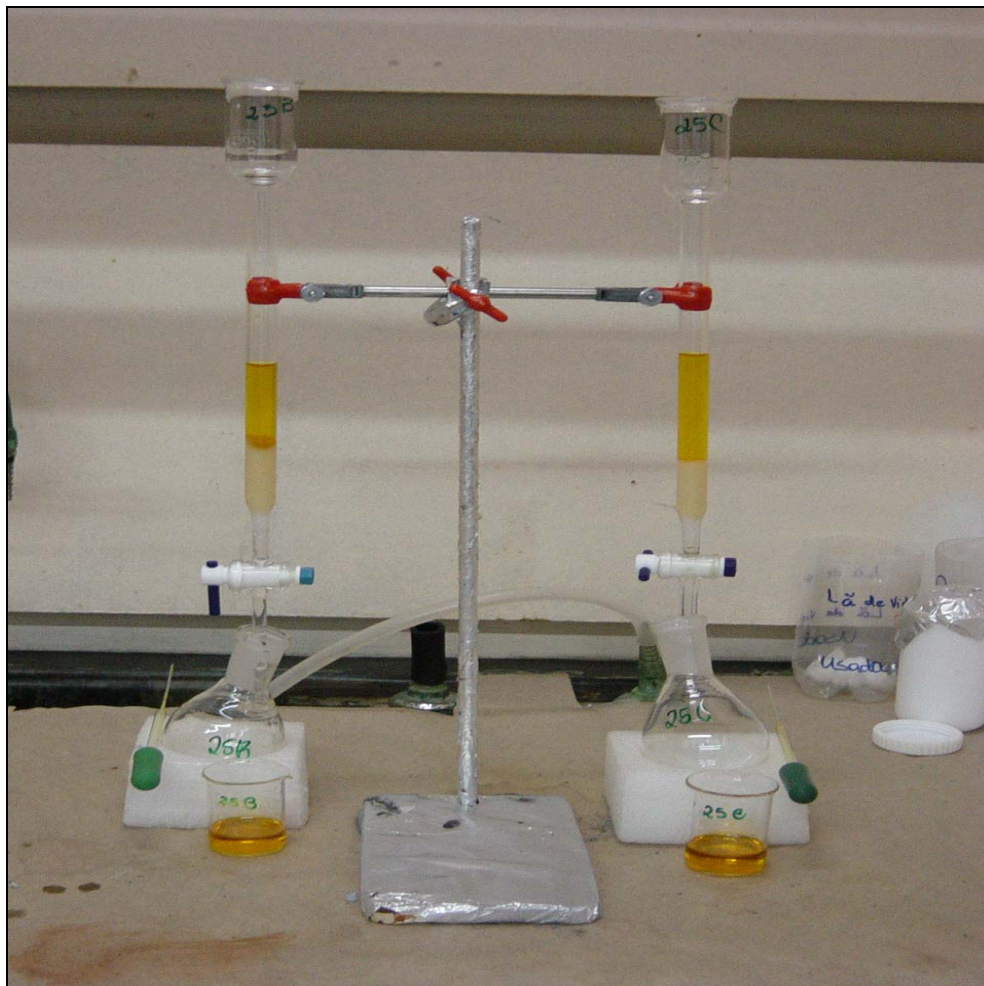
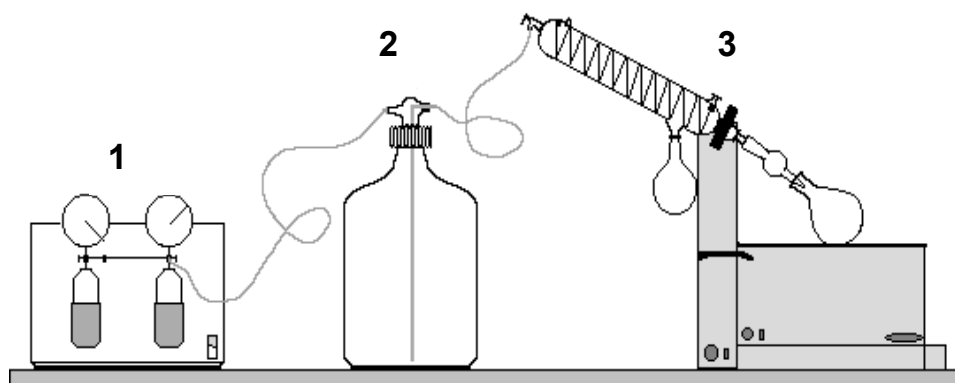


FIGURA 3.6 – Eluição da amostra na resina AG1 - X8

3.5.3. Concentração das amostras

Após o processo Clean up de troca aniônica, o eluato foi concentrado até a secura em sistema rotatório de evaporação (Rotavapor) com lenta elevação da temperatura do banho de água por volta de 50°C. O resíduo foi dissolvido em 4 mL de água Milli-Q. Finalmente a amostra está pronta para ser injetada no HPLC.

Na FIG. 3.7 temos um esquema que mostra o como é feita a concentração das amostras.



- 1- Bomba a vácuo,
- 2- Trap de nitrogênio líquido,
- 3- Rotavapor.

FIGURA 3.7 – Esquema de funcionamento do sistema de concentração das amostras.

Fonte: SILVA, 2002, p. 48.

3.6. Reagentes

Todas as soluções utilizadas na análise do Glifosato, foram preparadas com reagentes de grau analítico e com água ultra-pura. A água ultra-pura é obtida através de um sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore com condutividade de 18,2 M Ω .cm).

3.7. Preparação das soluções

As três soluções necessárias para o funcionamento do cromatógrafo na análise do Glifosato são: solução de fase móvel, solução oxidativa e solução de OPA (1,2 fitálico dicarboxialdeído). O método de preparação das três soluções é descrito a seguir.

3.7.1. Solução da fase móvel

Seguindo a metodologia de Abdullah et al. (1995), uma quantidade de 1,36 gramas de fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) foi dissolvida em 2 litros de uma solução metanol-água (4 mL – metanol para 96 mL de água, ou seja, para o nosso caso, 80 mL de metanol para 1920 mL de água Milli-Q). O pH desta solução foi ajustado a 2,1 com ácido orto-fosfórico 85% (H_3PO_4).

3.7.2. Solução Oxidativa

Primeiramente foi preparada uma solução com uma quantidade de 0,01 gramas de hipoclorito de cálcio ($\text{Ca}(\text{OCl})_2$) dissolvido em 10 mL de água Milli-Q, utilizando agitador magnético em alta velocidade por um período de 30 minutos. Foi preparada uma segunda solução pela diluição de 1,36 gramas de fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4); 11,6 gramas de cloreto de sódio (NaCl); 0,4 gramas de hidróxido de sódio (NaOH) e os 10 mL da primeira solução. Para diluição da solução resultante utilizou-se um balão volumétrico de 1 litro com água Milli-Q. Esta solução resultante foi filtrada em membrana de filtro de nylon de 0,45 μm (ABDULLAH et al., 1995).

3.7.3. Solução de 1,2 Fitálico dicarboxialdeído (OPA)

Uma quantidade de 10,0776 gramas de tetraborato de sódio decahidratado ($\text{B}_4\text{Na}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) foi dissolvida em 900 mL de água Milli-Q. Posteriormente, uma quantidade de 0,8 gramas de 1,2 fitálico dicarboxialdeído (OPA) foi dissolvido em 10 mL de metanol e misturada a solução de tetraborato de sódio ($\text{B}_4\text{Na}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) em um béquer de 1 litro. O pH desta solução foi ajustado a 10,4 utilizando NaOH 60% (hidróxido de sódio). A solução foi então levada a 1 litro em balão volumétrico com água Milli-Q e filtrada através de filtro de membrana de nylon de 0,45 μm . Após foi adicionado 2 mL de 2-mercaptoetanol (adaptado de ABDULLAH et al., 1995).

3.7.4. Soluções Padrões de Glifosato e AMPA

Foi preparada solução com concentração de 10 ppm (10 mg/L) de padrões analíticos de Glifosato e AMPA. Pesou-se 1 mg de Glifosato 99,9% (Monsanto) e 1 mg de AMPA 99,9% (Monsanto). Depois de pesados estes padrões foram dissolvidos em água Milli-Q e levados ao volume de 100 mL. Soluções padrões de calibração foram preparadas por diluição da solução estoque nas seguintes concentrações: 5, 10, 20, 40, 50, 100, 150 e 200 ppb.

Após a preparação das três soluções utilizadas no cromatógrafo necessárias para análise do Glifosato, foi possível ligar o equipamento e começar as injeções das amostras.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para tentar entender o processo de sorção do Glifosato no solo, foi necessário obter algumas características físicas e químicas do solo estudado, que estão apresentados nas TAB. 4.1, 4.2, 4.4, 4.5 e 4.6. A análise granulométrica foi obtida com o laboratório de sedimentos do IPH/UFRGS. Os resultados das análises químicas do solo foram obtidos através de laudos fornecidos pelo Laboratório de Análises da Faculdade de Agronomia/UFRGS.

4.1. Composição física do solo

A textura constitui a fase mineral sólida do solo e mede as porcentagens de argila, areia e silte dos solos. De acordo com a FIG. 3.2, os solos predominantes na bacia são classificados como Latossolo Vermelho Distroférico (LVdf) e Nitossolo Vermelho Eutroférico (NVef) e ambos caracterizam-se por ter textura argilosa com teores de argila maiores que 50%.

A TAB. 4.1 mostra as análises granulométricas do solo nas profundidades de 5, 10, 25 e 50 cm no ponto de coleta das amostras.

TABELA 4.1 – Análises granulométricas do solo na bacia do Arroio Donato

Profundidade (cm)	Granulometria (%)			
	Areia Grossa (0,2 a 2 mm)	Areia Fina (0,02 a 0,2 mm)	Silte (0,002 a 0,02 mm)	Argila (< 0,002 mm)
5	14	11	21	54
10	12	10	18	60
25	10	9	18	63
50	7	6	9	78

4.2. Composição química do solo

Os resultados das análises químicas do solo nas diferentes profundidades do ponto de coleta das amostras, encontram-se nas TAB. 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5.

Na TAB. 4.2 são apresentados os valores de pH do solo em água, os valores de fósforo e potássio trocáveis, juntamente com o teor de matéria orgânica para as quatro profundidades analisadas.

TABELA 4.2 – Resultado da análise química de macronutrientes do solo

Profundidade (cm)	pH	P (mg/dm³)	K (mg/dm³)	M.O. (%)
5	6,3	6,5	217	3,8
10	5,5	10	114	2,8
25	5,6	2,8	83	2,4
50	5,0	1,4	31	1,8

Segundo critérios adotados pela Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 2004), no que diz respeito ao pH para o solo estudado, na profundidade de 5 cm, este é considerado alto. Já para as camadas de 10 e 25 cm de profundidades o pH pode ser classificado como médio. Na a profundidade de 50 cm da superfície a classificação do solo é alterada para um pH muito baixo.

Temos um nível médio de fósforo para a camada de 5 cm de profundidade, alto para a camada de 10 cm, baixo para a camada de 25 e muito baixo para a de 50 cm (SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 2004). A disponibilidade do fósforo no solo está relacionada com os valores de pH. Com o aumentando o pH ocorre um aumento de fósforo livre (fósforo disponível na solução do solo). De um modo geral, o pH do solo que proporciona maior disponibilidade de fósforo está entre 6,0 e 6,5.

A TAB. 4.3 mostra as concentrações de alumínio, cálcio e magnésio trocáveis. Segundo Raij (1981), os laboratórios que analisam amostras para agricultores, ou seja, visando índices de fertilidade, medem volumes de terra para as análises e expressam os resultados por volume. Já os laboratórios que analisam amostras para levantamento de solos, expressam os resultados por peso de solo. Para reverter os resultados expressos em volume para a expressão peso, basta dividir pela massa específica (densidade aparente) do solo.

TABELA 4.3 – Resultado da análise química do solo

Profundidade (cm)	Al_{troc} (cmol_c/dm³)	Ca_{troc} (cmol_c/dm³)	Mg_{troc} (cmol_c/dm³)
5	0,0	8,4	1,8
10	0,0	5,1	2,0
25	0,0	4,5	1,9
50	0,4	1,6	0,7

A TAB. 4.4 mostra a soma das concentrações de alumínio e hidrogênio, capacidades de troca de cátions e o cálculo da saturação de bases e alumínio.

Os principais cátions trocáveis adsorvidos no solo e de interesse agrícola são: Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺, K⁺, Na⁺, Al³ e H⁺. Os cátions Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺ são chamados de “bases trocáveis”. A soma das bases trocáveis é denominada “soma de bases” do solo. A razão entre a soma de bases e a CTC, expressa a “saturação de bases”.

Somando-se o resultado das concentrações de Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ e Na⁺, tem-se a soma das bases. A capacidade de troca de cátions é obtida com a soma das bases adicionado ao Al³⁺ e ao H⁺ (PRADO, 1991).

TABELA 4.4 – Resultado da análise química do solo

Profundidade (cm)	Al + H (cmol _c /dm ³)	CTC (cmol _c /dm ³)	% SAT da CTC	
			BASES	Al
5	2,1	12,8	84	0,0
10	3,5	10,8	69	0,0
25	3,8	10,4	64	0,0
50	4,1	6,4	37	5,4

A CTC é a quantidade de cátions que um solo é capaz de reter por unidade de volume ou peso. É de grande importância, pois é a capacidade que o solo tem de reter cátions como cálcio, magnésio, potássio e outros em menor quantidade, evitando assim que estes acompanhem as águas de drenagem, ao mesmo tempo, disponibilizando estes nutrientes para as plantas (RAIJ, 1983).

Os solos Latossolo Vermelho Distroférico e Nitossolo Vermelho Eutroférico, têm predomínio de caulinita e óxidos de ferro que lhes confere uma baixa CTC e uma moderada acidez (STRECK et al, 2002). A saturação de alumínio e a saturação de bases da CTC (expressas em %), são a quantidade da CTC que é ocupada por alumínio trocável e por bases trocáveis respectivamente (MEURER, 2000 e RAIJ, 1981).

A TAB. 4.5 mostra a análise química de elementos do solo estudado.

TABELA 4.5 – Análise química dos elementos do solo

Profundidade (cm)	Elementos				
	Cobre (mg/kg)	Zinco (mg/kg)	Ferro (%)	Sódio (mg/kg)	Manganês (%)
5	582	242	18	23	0,35
10	726	282	22	1	0,43
25	665	257	20	8	0,35
50	703	267	21	12	0,38

O mapa visualizado na FIG. 3.2 mostra que no ponto de coleta, o solo é classificado como Latossolo Vermelho Distroférico (LVdf). As análises químicas e físicas sugerem que nesse ponto o solo deveria ser descrito como Nitossolo Vermelho Eutroférico (NVef). Isso demonstra que a diferença na classificação pode estar relacionada ao fator de escala do mapeamento e evidencia que as duas classes de solo estão associadas.

4.3. Curva de Calibração

Os limites observados de detecção (L.O.D.) e quantificação (L.O.Q.) foram obtidos a partir do seguinte critério:

- ✓ O limite de detecção foi considerado como três vezes o sinal da linha base;
- ✓ O limite de quantificação como três vezes o limite de detecção.

Na construção da curva de calibração, utilizou-se duplicata para cada concentração, e utilizou-se a área média das duas duplicatas.

Nas curvas de calibração das amostras para o Glifosato, o limite de quantificação foi de 10 ppb, que equivale a 0,0005 µg de Glifosato para o loop de 50 µL. Já para o AMPA, o limite de quantificação foi de 5 ppb, que equivale a 0,00025 µg de AMPA para o loop de 50 µL.

As FIG. 4.1 e 4.2 mostram exemplos de cromatogramas utilizados para construção da curva de calibração.

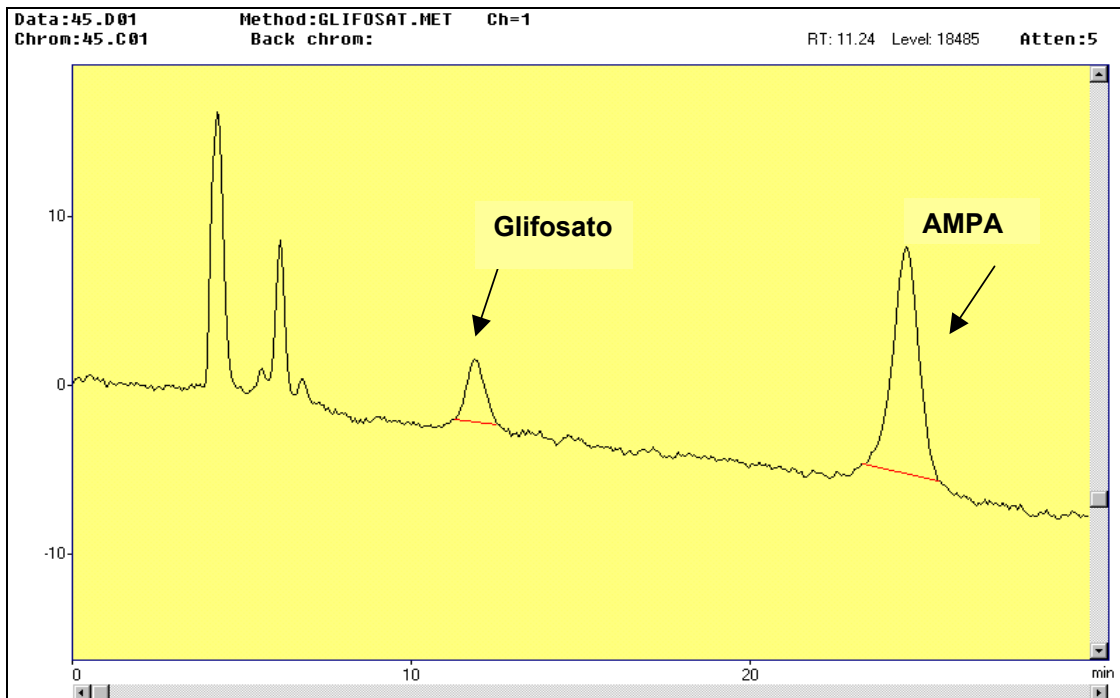


FIGURA 4.1 – Cromatograma do padrão de Glifosato e AMPA na concentração de 100 ppb

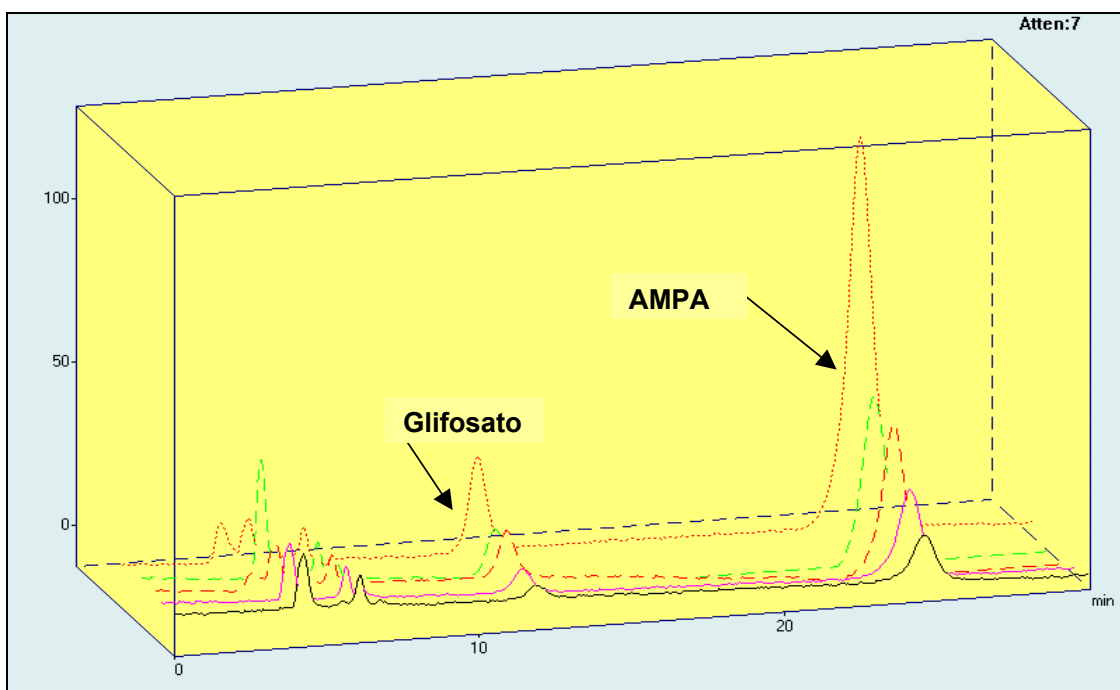


FIGURA 4.2 – Comparação entre as áreas dos cromatogramas do padrão de Glifosato e AMPA nas concentrações de 10, 20, 40, 50 e 100 ppb

Para a curva de calibração das amostras, foram utilizadas as concentrações de 10, 20, 40, 50 e 100 ppb que equivale a 0,0005, 0,001, 0,002, 0,0025 e 0,005 µg para um loop de injeção de amostra de 50 µL respectivamente para o Glifosato. Para o AMPA as concentrações utilizadas foram 5, 10, 20, 40, 50, 100 e 200 ppb, que representa 0,00025, 0,0005, 0,001, 0,002, 0,0025, 0,005 e 0,01 µg, respectivamente.

A TAB. 4.6 mostra as áreas médias obtidas com a integração dos cromatogramas do Glifosato e os tempos médios de retenção para cada concentração dos padrões.

TABELA 4.6 – Valores obtidos com a integração dos cromatogramas para construção da curva de calibração para o Glifosato

Massa (µg)	Área média (u.a.)	Tempo de Retenção médio (min)
0,0005	126866	11,78
0,001	273757	11,87
0,002	510651	11,85
0,0025	620455,67	11,99
0,005	1230369,50	11,76

u.a. – unidades de área

Com os valores obtidos na TAB. 4.6, foi possível construir a curva de calibração do Glifosato para as amostras. A curva foi obtida através da construção do gráfico: média das áreas dos cromatogramas no eixo x e concentração dos padrões no eixo y.

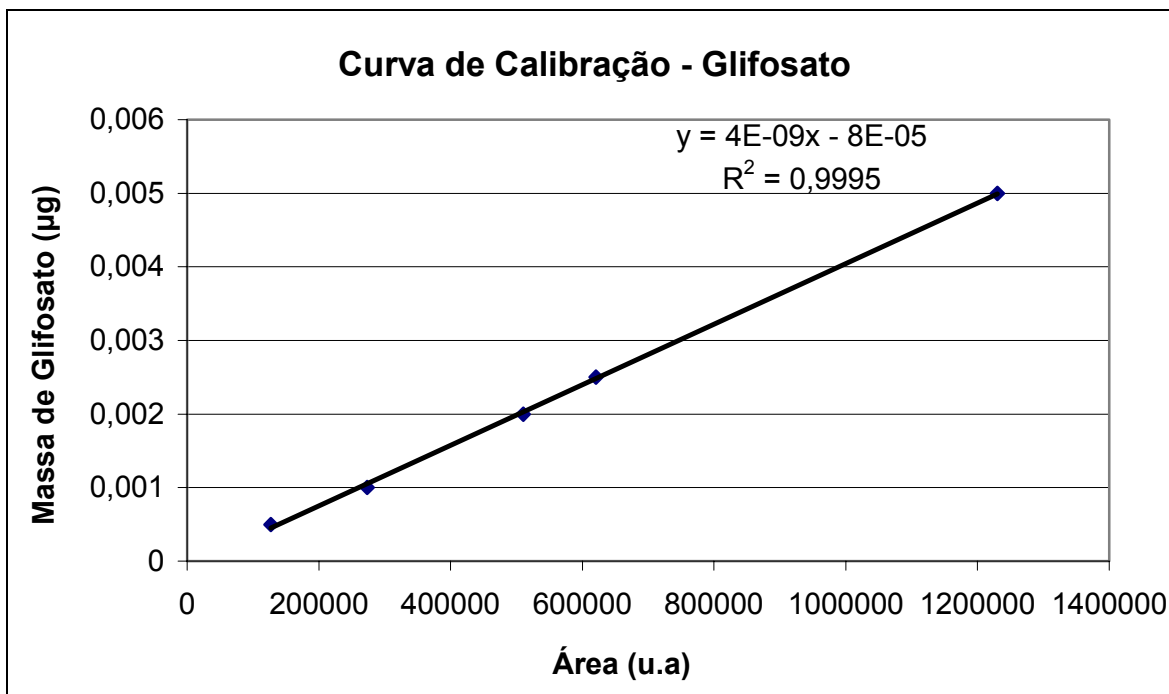


FIGURA 4.3 – Curva de calibração do Glifosato

Da curva de calibração do Glifosato, obteve-se a seguinte equação da reta:

$$y = 4 \times 10^{-9} x - 8 \times 10^{-5} \quad (1)$$

Onde y é a massa de Glifosato e x representa a área do cromatograma.

A TAB. 4.7 apresenta as áreas médias obtidas com a integração dos cromatogramas do AMPA e os tempos médios de retenção para cada concentração dos padrões.

TABELA 4.7 – Valores obtidos com a integração dos cromatogramas para construção da curva de calibração para o AMPA

Massa (µg)	Área média (u.a.)	Tempo de Retenção médio (min)
0,0005	723655,50	24,43
0,001	1513148,67	24,48
0,002	2959492,33	24,46
0,0025	3521275	24,66
0,0050	7553979	24,30
0,01	14963251	24,14

u.a. – unidades de área

Com os valores obtidos acima, foi possível construir a curva de calibração do AMPA para as amostras, que é mostrado na FIG. 4.4.

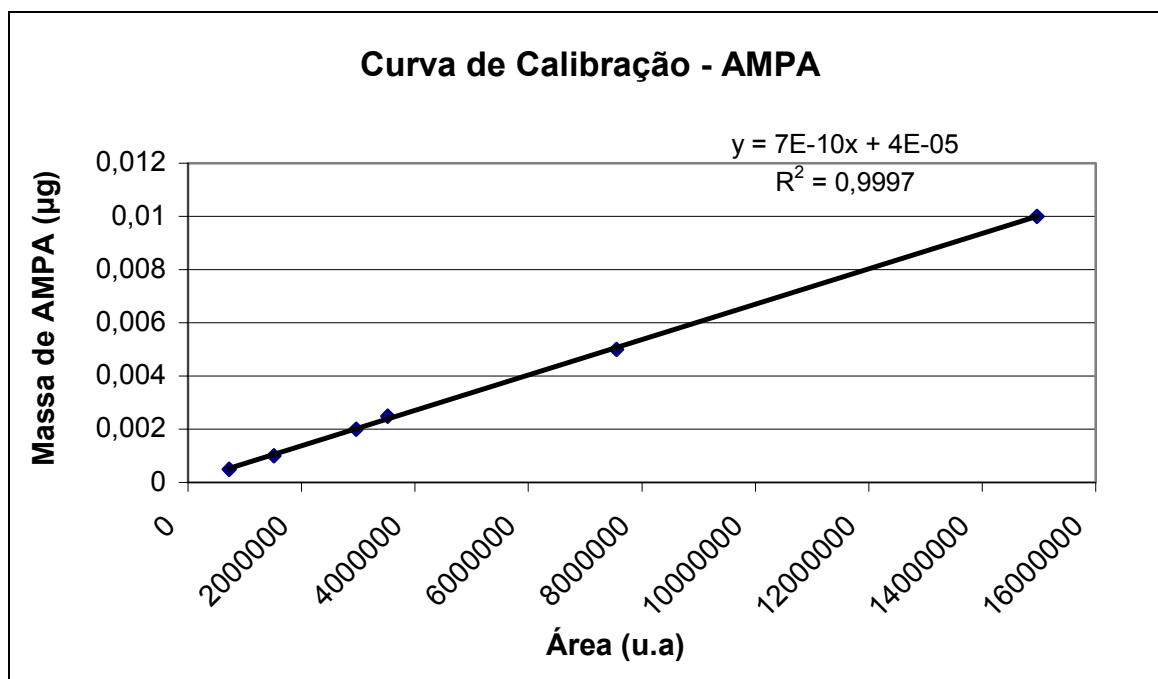


FIGURA 4.4 – Curva de calibração do AMPA

Da curva de calibração do AMPA, obteve-se a seguinte equação da reta:

$$y = 7 \times 10^{-10}x + 4 \times 10^{-5} \quad (2)$$

Onde y é a massa de AMPA e x representa a área do cromatograma.

4.4. Análise das amostras

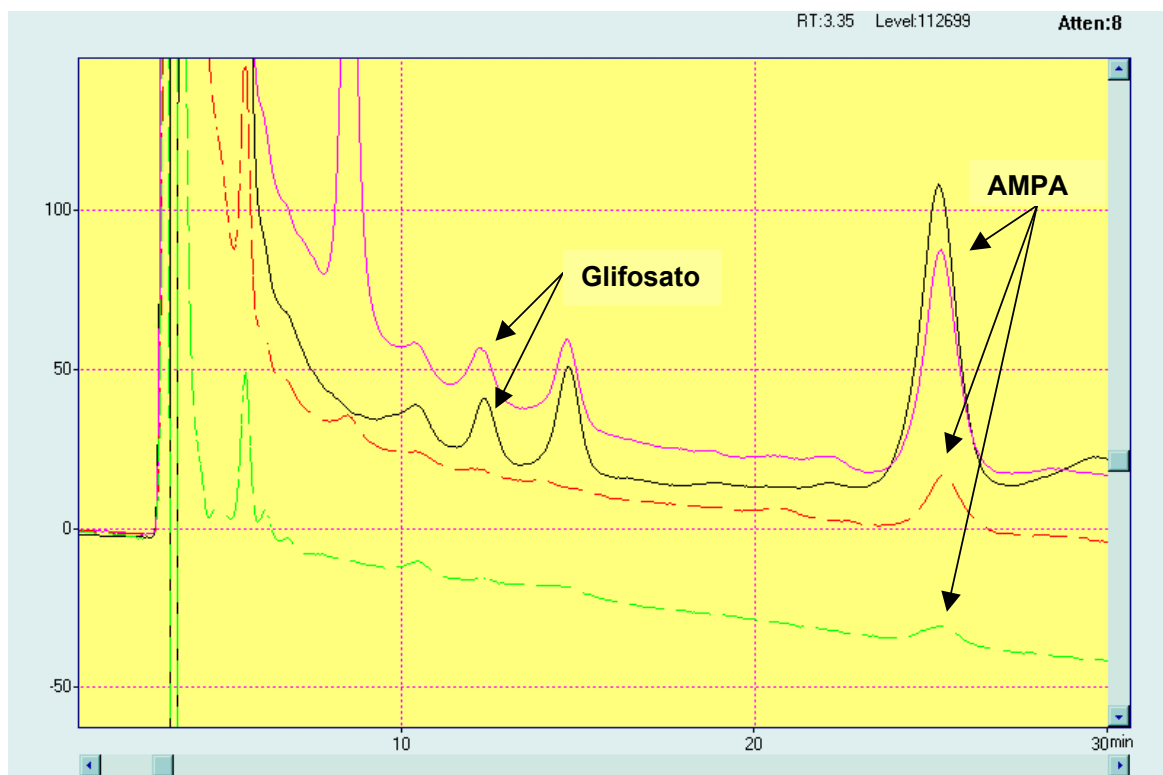
Foram extraídas amostras coletadas em 5 e 137 dias após a aplicação do herbicida, nas profundidades de 5, 10, 25 e 50 cm de profundidade, para identificação do Glifosato e seu metabólito AMPA, conforme descrito na metodologia. Nos itens 4.4.1, 4.4.2, 4.4.3, é apresentado uma discussão dos resultados obtidos, que foram sintetizados na TAB. 4.8.

Os valores encontrados a partir das equações, representam a concentração injetada pelo sistema de introdução da amostra do equipamento. Sabe-se que para este equipamento, a injeção de amostra é de 50 μ L, ou seja, a área obtida no cromatograma representa a concentração de Glifosato e AMPA em um volume de 50 μ L.

Os traços de Glifosato e AMPA contidos em cada amostra de solo de 20g, que foram extraídos pelo método, ficaram retidos no final do processo em uma amostra líquida de 4 mL.

A concentração da amostra de 4 mL e posteriormente concentração de Glifosato em 1 kg de solo foram obtidos de forma proporcional aos resultados da amostra de 50 μ L.

A FIG. 4.5 mostra uma comparação dos cromatogramas das amostras de solo coletadas no dia 17/06/2003 nas diferentes profundidades.



_____ Solo a 5 cm de profundidade _____ Solo a 10 cm de profundidade
_____ Solo a 25 cm de profundidade _____ Solo a 50 cm de profundidade

FIGURA 4.5 – Comparação entre cromatogramas das amostras de solo nas profundidades de 5, 10, 25 e 50 cm para a coleta do dia 17/06/2003

Com os resultados da TAB. 4.8, observa-se que não houve uma diminuição significativa da concentração de Glifosato da camada de 5 cm para a de 10 cm da superfície. Já a concentração de AMPA caiu pela metade em relação às mesmas camadas.

Nas camadas mais abaixo da superfície, ou seja, de 25 cm e 50 cm, o Glifosato não foi quantificado. Devido à baixa concentração do produto nas amostras, as áreas dos cromatogramas não puderam ser bem definidas. Foi possível perceber uma leve oscilação para o tempo de retenção do Glifosato, mas não foi possível quantificá-lo.

Já para o AMPA, os picos com as áreas foram bem definidos, não havendo problemas na sua quantificação nas profundidades a 25 cm e 50 cm de profundidade. Foi observada uma pequena diminuição da concentração da camada 25 cm para a de 50 cm.

Os resultados mostrados na TAB. 4.8 estão de acordo com a maioria dos resultados encontrados na literatura (FRANZ et al., 1997), mostrando uma baixa tendência de percolação do Glifosato através do solo. Abaixo dessas camadas a concentração é tão pequena que pode ser considerada desprezível. Devido à grande profundidade do solo estudado, os resultados sugerem que dificilmente haverá contaminação do lençol freático por este herbicida, já que o Glifosato encontra-se nas camadas superficiais do solo e em pequenas concentrações.

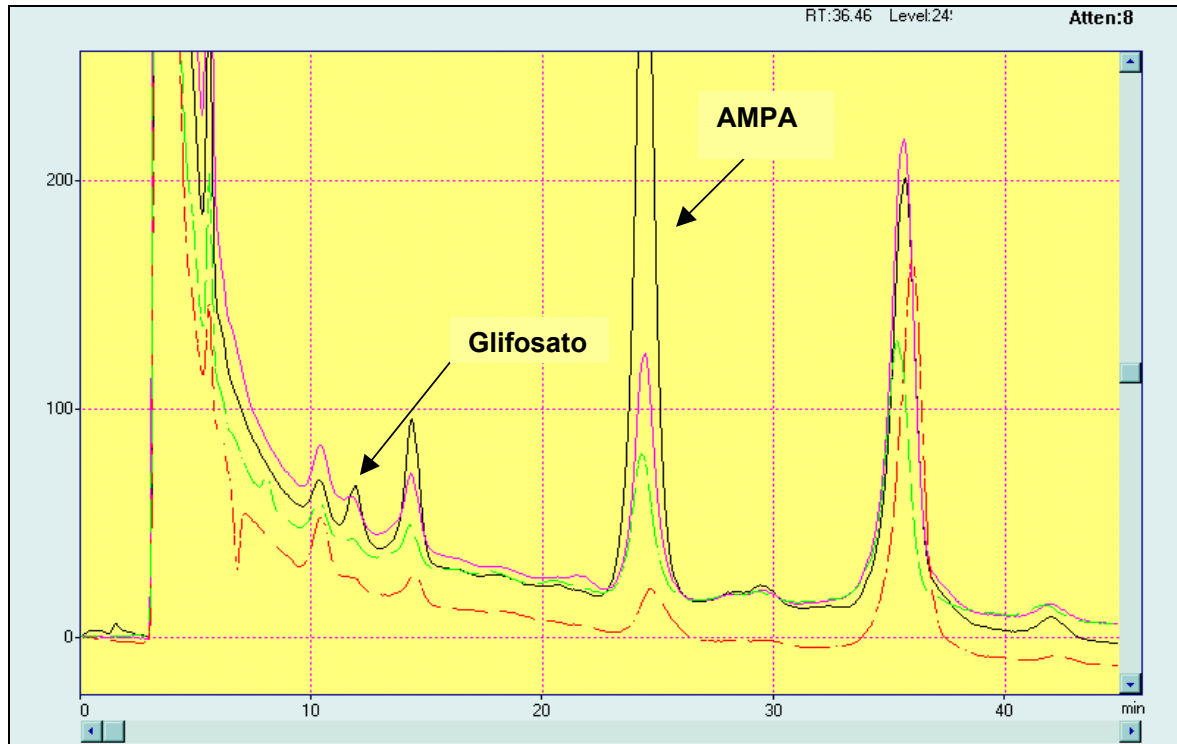
4.4.2. Amostra coletada 137 dias após aplicação de Glifosato na lavoura

Os resultados apresentados na TAB. 4.8 também mostram os valores obtidos das análises das amostras coletadas no dia 27/10/2003, mais de quatro meses após a última aplicação do herbicida Glifosato na lavoura. As amostras foram extraídas em triplicata para cada profundidade, da mesma forma já descrita anteriormente.

Devido à estabilidade e à boa resposta do HPLC, foi possível utilizar as mesmas curvas de calibração do solo coletado cinco dias após a aplicação do Glifosato (19/06/2003), ou seja, equação (1) para o Glifosato e equação (2) para o AMPA.

Utilizando os cálculos já descritos anteriormente, obteve-se a concentração média de Glifosato e AMPA nas quatro profundidades.

A FIG. 4.6 mostra uma comparação dos cromatogramas das amostras de solo coletadas no dia 27/10/2003 nas diferentes profundidades.



____ Solo a 5 cm de profundidade ____ Solo a 10 cm de profundidade
____ Solo a 25 cm de profundidade ____ Solo a 50 cm de profundidade

FIGURA 4.6 – Comparação entre cromatogramas das amostras de solo nas profundidades de 5, 10, 25 e 50cm para a coleta do dia 27/10/2003.

Comparando os resultados apresentados na TAB. 4.8 em relação a esta coleta, verifica-se que o Glifosato é quantificado na camada mais superficial do solo. Nas camadas abaixo, não foi possível quantificá-lo devido à baixa concentração do herbicida. Já o seu metabólito AMPA foi detectado e quantificado em todas as camadas. A maior concentração de AMPA está na camada de 5 cm. Na camada abaixo, ou seja, a 10 cm da superfície, ocorre uma grande redução na concentração deste metabólito, cerca de cinco vezes menor. Comparando a concentração de AMPA nas

camadas de 10 cm e 25 cm, verifica-se um aumento de 50 % da sua concentração na camada de 25 cm. Já na última camada estudada, a concentração de AMPA é drasticamente reduzida em comparação com todas as outras camadas.

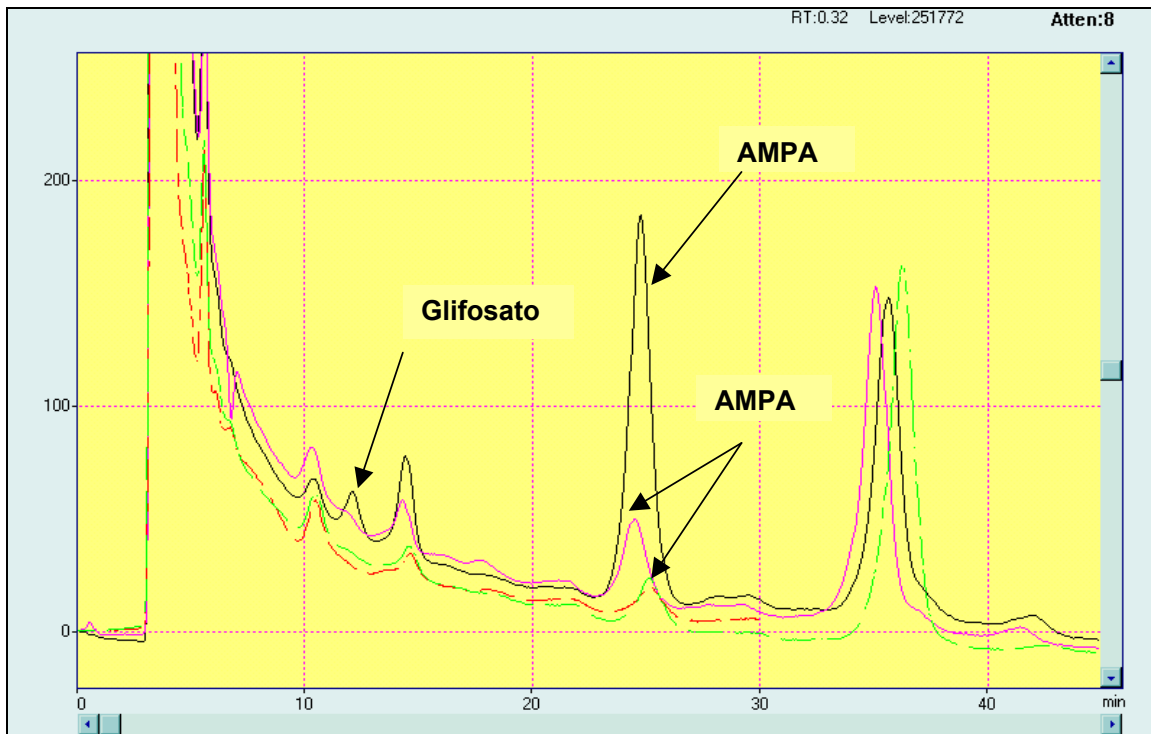
4.4.3. Repetição das análises das amostras de solo coletadas cinco dias após a aplicação do Glifosato

Para verificação dos dados obtidos na primeira coleta (17/06/2003), optou-se por fazer mais uma coleta no dia 12/12/2003 para verificar se os resultados obtidos eram compatíveis, já que as condições seriam as mesmas, ou seja, coleta de amostras de solo realizada cinco dias após a aplicação do Glifosato. Esta terceira coleta foi realizada antes do início do plantio da soja, que ocorre entre os meses de outubro a novembro. Os resultados a seguir são das amostras coletadas no dia 12/12/2003. Como nas coletas anteriores, as amostras foram extraídas em triplicata para cada profundidade e o método de extração foi o mesmo já descrito anteriormente. Os dados desta coleta estão apresentados na TAB. 4.8.

Para o cálculo da concentração dos compostos foi utilizada a equação (1) para o Glifosato e equação (2) para o AMPA.

Os valores encontrados representam as concentrações de Glifosato e AMPA calculados para 1 quilograma de solo, foi realizado o procedimento já descrito anteriormente.

A FIG. 4.7 mostra a comparação dos cromatogramas das amostras de solo coletadas no dia 12/12/2003 nas diferentes profundidades.



_____ Solo a 5 cm de profundidade _____ Solo a 10 cm de profundidade;
 _____ Solo a 25 cm de profundidade _____ Solo a 50 cm de profundidade

FIGURA 4.7 – Comparação entre cromatogramas das amostras de solo nas profundidades de 5, 10, 25 e 50 cm para a coleta do dia 12/12/2003

Pode-se verificar nos dados desta coleta, que o Glifosato foi detectado somente na primeira camada, ou seja, a 5cm da superfície. Já o seu metabólito AMPA, foi detectado em todas as profundidades. Observe-se que os resultados obtidos para o Glifosato não verificaram com os resultados obtidos na coleta realizada no dia 17/06/2003.

Os valores das concentrações de Glifosato encontrados na coletada do dia 12/12/2003, ou seja, logo após a segunda aplicação do herbicida na lavoura, são menores do que as concentrações encontradas nas amostras coletadas mais de quatro meses após a primeira aplicação do herbicida. Como as coletas ocorreram em épocas diferentes, pode estar havendo influência da temperatura, já que no mês de dezembro as temperaturas são mais elevadas do que as dos meses de junho e outubro.

Sabe-se que em condições de temperatura mais elevada a atividade microbiana é mais intensa, o que poderia favorecer uma maior degradação do Glifosato.

No solo o desenvolvimento dos microorganismos é função de fatores como: matéria orgânica, aeração, umidade, temperatura, estrutura, textura, nutrientes e pH. Altas temperaturas podem influenciar na atividade microbiana, aumentando assim a degradação do Glifosato. Segundo informações do produtor, as taxas de aplicações do herbicida no mês de junho foram as mesmas do mês dezembro. Outra hipótese que poderia explicar as menores concentrações de Glifosato na segunda aplicação seria problemas de deriva. A deriva poderia ter ocorrido durante a aplicação, caso houvesse predomínio de ventos fortes. A intensidade e direção dos ventos são fatores que podem influenciar nas taxas de aplicação e conseqüentemente na degradação do herbicida.

O processo de extração utilizado foi o mesmo já citado anteriormente. O que diferenciou esta análise das anteriores foi a utilização de resina Chelex 100 recuperada para purificação dessas amostras.

Além da alteração dos fatores climáticos, o uso da resina recuperada pode ter contribuído para a diminuição da concentração de Glifosato nas amostras de solo desta coleta.

4.5. Índice de recuperação

Foi feita a fortificação com Glifosato e AMPA em triplicata nas amostras de solo sem histórico de aplicação deste herbicida. Em cada amostra de 20 gramas de solo seco, foram adicionadas 10 mL de uma solução de Glifosato/AMPA com concentração de 200 µg/L (ppb). Utilizou-se a concentração de 200 ppb para solução, pois assim as amostras de solos fortificadas estariam dentro da curva de calibração das amostras da lavoura. Em cada amostra de solo foi adicionado 2 µg de Glifosato e AMPA. Esperou-se um período de 24 horas para o início da extração, conforme o processo de análise de Glifosato, já descrito anteriormente.

Devido à mudança das condições cromatográficas, a resposta do equipamento não foi à mesma, sendo necessária a confecção de outra curva de calibração. Esta nova curva utilizada para as amostras fortificadas foi confeccionada utilizando as áreas médias em dos cromatogramas de padrão com Glifosato e AMPA, como já descrito anteriormente.

As FIG. 4.8 e 4.9 apresentam as curvas de calibração do Glifosato e do AMPA respectivamente.

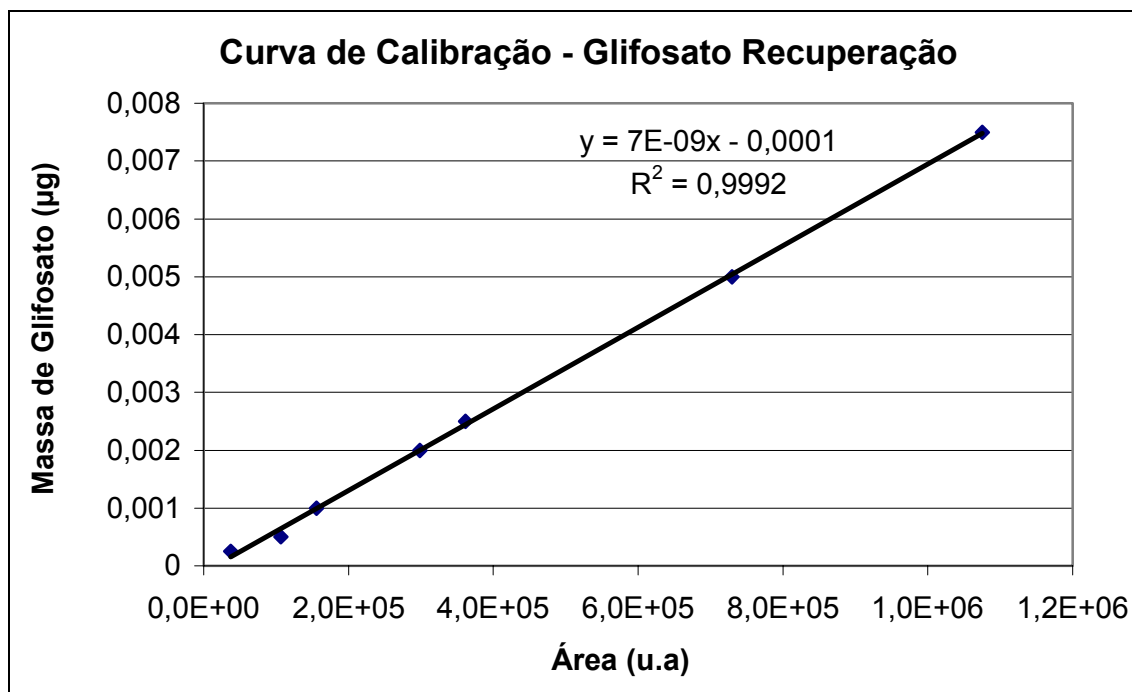


FIGURA 4.8 – Curva de calibração do Glifosato, para as amostras fortificadas com 2 µg de Glifosato

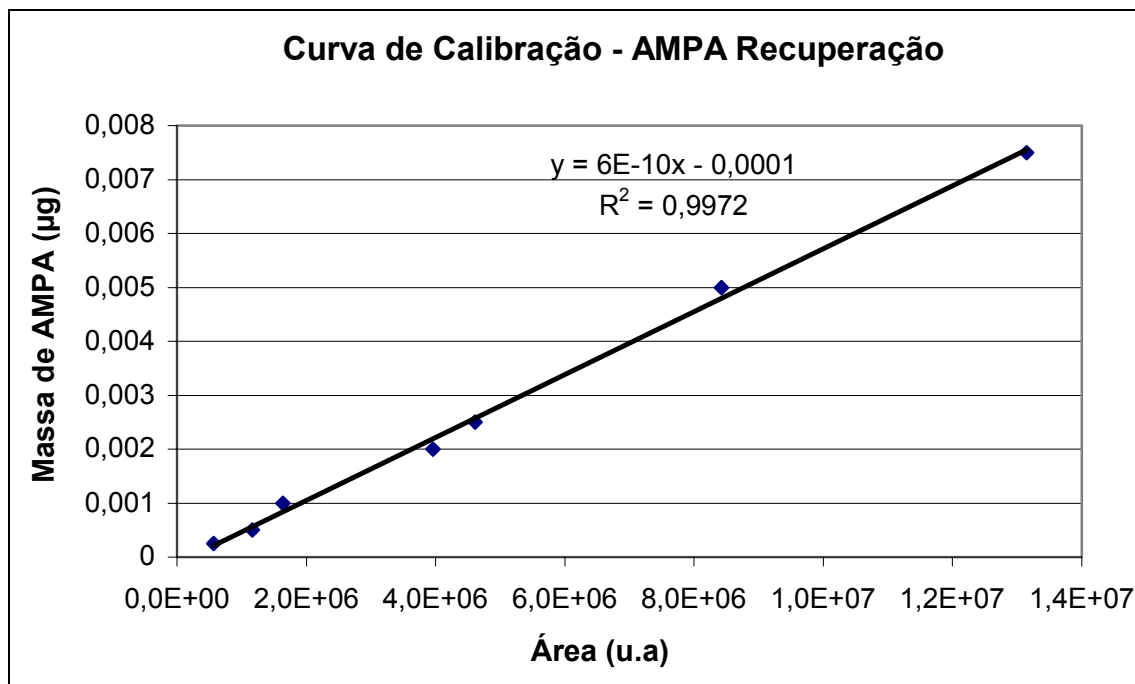


FIGURA 4.9 – Curva de calibração do AMPA, para as amostras fortificadas com 2 µg de AMPA

Da curva de calibração do Glifosato, obteve-se a seguinte equação da reta:

$$y = 7 \times 10^{-9}x - 0,0001 \quad (3)$$

Onde y é a massa de Glifosato e x representa a área do cromatograma.

Da curva de calibração do AMPA, obteve-se a seguinte equação da reta:

$$y = 6 \times 10^{-10}x - 0,0001 \quad (4)$$

Onde y é a massa de AMPA e x representa a área do cromatograma.

Com as equações (3) e (4) foram calculadas as concentrações e os índices de recuperação de Glifosato e AMPA para as amostras fortificadas. Estes resultados podem ser visualizados nas TAB. 4.10 e 4.11.

TABELA 4.9 – Área média, tempo de retenção médio e índice de recuperação de Glifosato e AMPA para as amostras de solo

Prof. (cm)	Glifosato			AMPA		
	Área média (u.a.)	Tempo de retenção médio (min)	Concentração (µg/kg)	Área média (u.a.)	Tempo de retenção médio (min)	Concentração (µg/kg)
5	352950,5	12,26	9,48	9307006,5	25,54	22,74
10	229273	12,30	6,02	8953382	25,43	21,89
25	385661	12,02	10,40	10222464	25,19	24,93
50	383880,5	11,92	10,35	14558101	25,05	35,34

u.a. – unidades de área

Prof. – Profundidade

TABELA 4.10 – Índice de recuperação do Glifosato e AMPA para as amostras

Profundidade (cm)	Recuperação - Glifosato (%)	Recuperação - AMPA (%)
5	9,48	22,74
10	6,02	21,89
25	10,40	24,93
50	10,35	35,34

Os índices de recuperação nas amostras fortificadas foram extremamente baixos para o Glifosato. Embora as recuperações do AMPA tenham sido maiores, também foram consideradas baixas.

Miles e Moye (1988) afirmam que baixas recuperações e falta de reprodutibilidade para muitos solos é resultado da sorção do Glifosato em solos argilosos e que possuem matéria orgânica. Os mesmos autores citam outros estudos, onde foi demonstrado que existe uma forte ligação do Glifosato com minerais de argila, sendo a sorção influenciada pelo pH e natureza da saturação de cátions nas argilas.

A qualidade da extração de Glifosato e AMPA está diretamente ligada com o tipo de solo a ser analisado. Geralmente as melhores recuperações são obtidas para solos orgânicos, enquanto que para os solos argilosos a eficiência da extração fica comprometida. Isso se deve ao fato de que nos solos argilosos, há elevada competitividade pelos sítios iônicos.

A sorção de Glifosato apresenta elevada energia de ligação, fazendo que haja uma dificuldade na extração do mesmo (JONGE et al., 2001 apud PRATA, 2002). Prata (2002), cita vários trabalhos que indicam que o baixo índice de recuperação do Glifosato pode ocorrer devido a formação de resíduo ligado. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), resíduo ligado é a interação de espécies químicas originadas da transformação ou não de pesticidas e a matriz do solo, sendo estes resíduos não passíveis de extração por métodos que não alterem significativamente a natureza da molécula (FÜHR, 1987 apud PRATA, 2002). O mesmo autor estudou isotermas de sorção/dessorção baseados na equação de Freundlich com três tipos de solo, incluindo o Nitossolo Vermelho Eutroférico (Nvef), que é um dos solos predominantes na bacia do Arroio Donato. No estudo observou-se que o Glifosato foi altamente sorvido em todos os solos, independente da matéria orgânica. Sendo a sorção atribuída principalmente à fração mineral, considerando que não houve dessorção de Glifosato, permanecendo este na maior parte como resíduo-ligado.

Uma possível explicação para isso seria os altos teores de argila em todas as profundidades e altos índices de óxidos de ferro existentes neste solo. Vários estudos na literatura demonstram que a sorção de Glifosato está relacionada com os teores de Fe e Al, juntamente com os índices de fosfatos no solo (JONGE e JONGE, 1999; PRATA, 2002; ARAÚJO, 2002).

Um outro fator que pode ter contribuído para os baixos índices de recuperação no solo analisado foi o índice de fortificação utilizado. Nas amostras fortificadas utilizou-se uma concentração de 2 µg de Glifosato e AMPA para 20 gramas de solo, o que representa um concentração de 0,1 µg de Glifosato e AMPA para cada grama de solo. Foi utilizado este índice fortificação para que os valores da recuperação ficassem dentro da curva das amostras coletadas na lavoura. Como para a fortificação das amostras foi utilizada uma concentração muito baixa, qualquer variação no processo de extração leva a um erro considerável. Na maioria da bibliografia consultada os níveis de fortificação são maiores em comparação com os utilizados neste trabalho.

Hargreaves e Spann (1994), encontram recuperações de 80% a 93% para solos fortificados com concentrações que variaram de 0,56 a 11,25 µg de Glifosato para cada grama de solo. É importante ressaltar que as características químicas do solo utilizado e a metodologia de extração apresentada pelos autores foram diferente das utilizadas neste trabalho.

Glass (1983), verificou que recuperações de Glifosato foram maiores que 90% em água fortificada com uma concentração de 20 ppb a 4 ppm, 55% em solo franco-arenoso e menor que 20% em solo franco-argiloso, com fortificação de 200 ppm em ambos solos. No estudo foi utilizada cromatografia líquida de alta eficiência e detecção por fluorescência.

4.6. Comparação entre os dados das três campanhas de coleta

Os valores das concentrações de Glifosato e AMPA encontrados em cada época de coleta são apresentados na TAB. 4.12.

TABELA 4.11 – Comparação das concentrações de Glifosato e AMPA nas diferentes datas de coletas e nas diferentes profundidades

Profundidade (cm)	Comparações das concentrações de Glifosato e do metabólito AMPA nas três coletas realizadas (µg/kg)					
	17/06/03		27/10/03		12/12/03	
	5 dias AAG		137 dias AAG		5 dias AAG	
	Glifosato	AMPA	Glifosato	AMPA	Glifosato	AMPA
5	11,65	23,96	10,64	57,65	4,44	27,69
10	11,46	11,28	N.Q.	12,46	N.D.	5,35
25	N.Q.	3,68	N.Q.	18,59	N.D.	4,30
50	N.Q.	3,26	N.Q.	4,93	N.D.	3,23

AAG – Após a aplicação do herbicida Glifosato

N.Q. – Não quantificado na amostra

N.D. – Não detectado na amostra

Analisando os resultados da tabela acima, verifica-se na camada de 5 cm de profundidade uma pequena variação na concentração de Glifosato da primeira para a segunda coleta. O resultado encontrado diverge da literatura, pois deveria haver maior degradação do herbicida Glifosato.

Veiga et al. (2001) estudaram o solo da Galícia em duas profundidades e afirmam que existe uma tendência a diminuir as concentrações de Glifosato e AMPA ao longo do período de monitoramento. Segundo o mesmo autor, o AMPA aumenta sua concentração até a primeira quinzena, ou seja, enquanto o Glifosato está se transformando em AMPA. A partir desse ponto a tendência é o decréscimo do AMPA, que se transforma em outros produtos.

A taxa de degradação do Glifosato no solo é inversamente proporcional ao grau de afinidade que este herbicida tem em se adsorver as partículas do solo (NORMURA e HILTON, 1977 apud CHEAH et al., 1998).

A degradação do herbicida pode ocorrer de duas maneiras. Na primeira, ocorre uma degradação rápida, devido à ação microbiana no Glifosato livre. Quando o Glifosato está sorvido nas partículas do solo a degradação torna-se mais lenta, como parece acontecer no solo da Bacia do Arroio Donato.

Os dados obtidos no trabalho revelaram que para o solo estudado, o Glifosato tem uma baixa tendência de percolação vertical, estando de acordo com as referências consultadas. Já o AMPA mostrou-se ter um potencial de lixiviação maior que o Glifosato. O metabólito pode ser encontrado em todas as camadas analisadas, mesmo que a concentração seja baixa na camada de maior profundidade estudada.

Na comparação do AMPA em cada profundidade e nas diferentes épocas de coleta da amostra, os resultados encontrados foram os esperados. Isso se deve ao fato de que após a aplicação do Glifosato na lavoura, a tendência é que a concentração do metabólito AMPA aumente e a do Glifosato diminua. Isso ocorre até certo período, onde a partir daí a concentração de AMPA diminui, já que este se degrada em água, dióxido de carbono e fosfato.

Na terceira coleta (12/12/2003), observou-se que as concentrações de Glifosato foram bem menores que as concentrações da primeira coleta (17/06/03). Embora a terceira coleta tenha sido feita de forma semelhante ao da primeira (17/06/03), ou seja, 5 dias após o herbicida ser aplicado na lavoura, as condições de temperatura, umidade e ventos são alterados em função da época do ano. Sabe-se que a atividade microbiana é a principal responsável pela degradação do Glifosato. As temperaturas mais elevadas que ocorrem no mês de dezembro podem ter influenciado uma maior atividade microbiana e com isso uma maior decomposição de Glifosato.

Para o AMPA os valores parecem estar mais coerentes, já que a diferença das concentrações do AMPA da primeira para a terceira coleta poderia ser explicado através da heterogeneidade das amostras.

O procedimento de coleta foi o mesmo nas três campanhas, o mesmo já descrito anteriormente.

5. CONCLUSÕES

No presente trabalho estudou-se a contaminação pontual por herbicida Glifosato e seu metabólito AMPA em quatro profundidades no solo da bacia do Arroio Donato, Pejuçara-RS. As quatro profundidades estudadas foram a 5 cm, 10 cm, 25 cm e 50 cm da superfície, em três períodos do ano. O objetivo do estudo foi ter uma noção dos níveis de contaminação de Glifosato e AMPA, a que profundidade do solo os dois compostos lixiviarão e o nível de degradação após a segunda aplicação do herbicida na lavoura.

Analisando os resultados obtidos por cromatografia líquida, os dados mostraram que apesar da baixa concentração, não houve degradação total do herbicida Glifosato após um período de mais de quatro meses de sua aplicação na lavoura. A ausência de uma legislação específica que defina limites máximos de resíduos de Glifosato e AMPA em solo, dificultou a conclusão dos níveis de contaminação, pois não há parâmetros para a comparação.

Na coleta realizada cinco dias após a aplicação do Glifosato foi possível quantificá-lo apenas nas profundidades de 5 e 10cm. Já o seu metabólito AMPA, foi quantificado a maiores profundidades. Para esta coleta as maiores concentrações de Glifosato e AMPA decresceram em profundidade.

Na coleta de solo realizada 137 dias após a aplicação do herbicida na lavoura, foi possível quantificar Glifosato somente na primeira camada do solo, ou seja, a 5 cm de profundidade. Como ocorreu anteriormente, o metabólito AMPA foi quantificado em todas as profundidades. Nesta coleta manteve-se a tendência de ocorrer as maiores concentrações nas camadas mais superficiais do solo. A exceção ocorreu na profundidade de 10 cm, onde a concentração de AMPA aumenta cerca de 50% em relação a camada de 5 cm. Conclui-se que isso possa ser explicado pelos diversos fatores envolvidos, ou seja, caminhos preferenciais de deslocamento, distribuição não uniforme do herbicida e heterogeneidade da amostra.

Comparando as concentrações de AMPA da primeira e da segunda coleta em cada camada, percebe-se que, em todas as profundidades, a concentração de AMPA aumentou. O maior aumento na concentração do metabólito foi na camada mais superficial, onde a concentração praticamente dobrou. Isso parece estar relacionado com o Glifosato que não foi passível de extração, também ter se degradado em AMPA.

Os dados da terceira coleta (12/12/2003), ou seja, a repetição da coleta realizada cinco dias após aplicação do herbicida na lavoura não foram os esperados para o Glifosato. Estes dados parecem incoerentes, já que a concentração logo após a aplicação do herbicida foi menor do que passado 137 dias da sua aplicação. Já para os valores de concentração do metabólito AMPA parecem estar mais adequados, pois houve degradação do AMPA da segunda (27/10/2003) para a terceira coleta (10/12/2003). Comparando os valores de concentração do AMPA da primeira para a terceira coleta, os valores parecem não divergirem muito, considerando que as amostras foram coletadas diretamente da lavoura, onde não há um controle dos muitos fatores envolvidos na degradação e transporte do herbicida.

Os resultados induzem a crer que variação nos fatores climáticos (temperatura, ventos e umidade), que ocorre devido a diferentes épocas de aplicação do herbicida influenciam nos níveis de recuperação do Glifosato. Além disso, o uso de resina Chelex 100 recuperada pode também afetar a qualidade de extração do herbicida.

Em análise de profundidade do solo coletado no dia 17/06/2004, observou-se que a matéria orgânica tem pouquíssima influência na adsorção do Glifosato. Embora o nível de matéria orgânica na primeira camada seja 25% maior do que na segunda camada, a adsorção de Glifosato foi praticamente a mesma.

Fazendo a mesma análise para o pH, observou-se que este fator também exerce pouca influência na adsorção do Glifosato. Embora o pH da segunda camada seja aproximadamente 13% menor que o da primeira, a adsorção do herbicida não foi afetada, comparando sua concentração na camada de 5 e 10 cm de profundidade.

Baixos índices de recuperação para o solo estudado parecem estar relacionados com a fração granulométrica, ou seja, altos teores de argila e também com os altos níveis de cobre e ferro existentes em cada camada, já que estudos na literatura citam que a sorção do Glifosato está relacionada com estes fatores. Glass (1983), encontrou recuperações de 55% para solos franco – arenosos e índices de 20% para solos franco – argilosos.

O pior índice de recuperação foi observado na camada a 10 cm da superfície. Foi possível observar que nesta mesma camada existem os maiores índices de ferro total, zinco total, cobre total e magnésio trocável.

Com isso conclui-se que apesar da baixa concentração, existe resíduo de Glifosato nas camadas mais superficiais do solo da bacia do Arroio Donato, mesmo após mais de quatro meses de sua aplicação. É necessário considerar que os índices de recuperação encontrados foram muito baixos, indicando que a maior parte do Glifosato fica retido no solo e não fica acessível à extração.

Conseqüentemente, pode ocorrer uma contaminação por Glifosato no solo bem maior do que a detectada na análise.

O metabólito AMPA mostrou-se mais persistente, sendo encontrado numa concentração maior do que a do Glifosato e sendo quantificado em todas as épocas do ano. O AMPA também possui uma maior tendência à lixiviação já que foi encontrado em todas as profundidades analisadas. Embora a recuperação do metabólito AMPA seja bem maior do que a do Glifosato, estes foram considerados baixos em todas as profundidades. Da mesma maneira, podendo ocorrer assim uma contaminação de AMPA maior do que a detectada pela análise.

6. RECOMENDAÇÕES

Considerando que a técnica utilizada para extração do herbicida Glifosato em solo é muito trabalhosa, demorada, de custo oneroso e sendo este trabalho pioneiro no Instituto de Pesquisas Hidráulicas, alguns aspectos não foram abordados. Para um melhor entendimento do processo de contaminação e transporte vertical do Glifosato através do solo na bacia do Arroio Donato, seria necessário dar continuidade mais aprofundada no estudo. Recomenda-se então:

- utilização de um maior número de pontos de amostragem, para se ter um entendimento do comportamento do herbicida na bacia;
- aumentar o número de coletas no período, ou seja, fazer mais duas coletas entre a primeira e a segunda aplicação do Glifosato na lavoura;
- realização de estudos sobre as principais classes minerais que ocorrem no solo da bacia do Arroio Donato;
- testar outros níveis de concentração na fortificação das amostras, para verificar qual os índices de recuperação para diferentes concentrações de Glifosato;
- testar a eficiência das resinas recuperadas;
- fazer coletas em água superficial e subterrânea para verificar a ausência de contaminação pelo herbicida Glifosato e AMPA.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, M. P.; DAUD, J.; YEW, C. H. 1995. Improved method for the determination of glyphosate in water. **Journal of Chromatography A.**, Amsterdam, v. 697, p. 363-369.

AGNOL, Amelio Dall. 2004. **Soja, o fenômeno brasileiro.** Disponível em: <<http://www.agrolink.com.br/colunistas/pgdetalhecoluna.asp?cod=85>>. Acesso em: 15 out. 2004.

AGRICULTORES querem renegociar royalties da soja transgênica. 2004. **Gazeta Mercantil**, São Paulo, 30 set. Disponível em: <<http://www.agrolink.com.br/transgenicos/pgdetalhenoticia.asp?cod+20046&flg+trg>>. Acesso em: 16 out. 2004.

AMARANTE JUNIOR, Ozelito Possidônio; SANTOS, Tereza Cristina Rodrigues dos. 2002a. Glifosato: propriedades, toxicidade, uso e legislação. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 589-593.

AMARANTE JUNIOR, Ozelito Possidônio; SANTOS, Tereza Cristina Rodrigues dos. 2002b. Métodos de extração do herbicida Glifosato: breve revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 3, p. 420-428.

ARAÚJO, Ademir Sérgio Ferreira. 2002. **Biodegradação, extração e análise de glifosato em dois tipos de solos.** 72 p. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

ARAÚJO, A. S. F.; MONTEIRO, R. T. R.; ABARKELI, R. B. 2003. Effect of glyphosate on the microbial activity of two Brazilian soils. **Chemosphere**, Oxford, v. 52, p. 799-805.

AUBIN, Andrew J.; SMITH, Allan E. 1992. Extraction of [¹⁴C]glyphosate from Saskatchewan soils. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington, v. 40, p. 1163-1165.

BIJAY-SINGH; YADVINDER-SINGH; SEKHON, G.S. 1995. Fertilizer – N use efficiency and nitrate pollution of groundwater in developing countries. **Journal of Contaminant Hydrology**, Amsterdam, v. 20, n. 3/4, p. 167-184, Dec.

BORDAS, Marc Pierre; BORGES, Ana Luiza. 1990. Escolha de bacias representativas e experimentais para estudo da erosão no planalto basáltico sul-americano. In: CONGRESSO BRASILEIRO E ENCONTRO NACIONAL DE PESQUISA SOBRE CONSERVAÇÃO DO SOLO, 8., 1990, Londrina. **Resumos**. Londrina: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. p. 15-16.

BORDAS, Marc Pierre; LANNA, Antônio Eduardo; DE LUCA, S. J. 1990. Projeto Potiribu: avaliação e controle dos impactos da agricultura sobre os recursos hídricos do derrame basáltico sulamericano. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA, 42., 1990, Porto Alegre. **Anais**. Porto Alegre: SBPC. v. 1, p. 15-16.

BORGES, Ana Luiza; BORDAS, Marc Pierre. 1988. Choix de bassins représentatifs et expérimentaux pour l'étude de l'érosion sur le plateau basaltique sudaméricain. In: PORTO ALEGRE SYMPOSIUM, 1988, Porto Alegre. **Sediment budgets**. Wallingford: IAHS. p. 161-169. (International Association of Hydrological Sciences. Publication 174).

BORGES FILHO, Luiz Epaminondas. 2001. **O desenvolvimento do plantio direto no Brasil:** a conjunção de interesses entre agricultores, indústrias e o Estado. 126 p. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Econômico, Espaço e Meio Ambiente) – Faculdade de Economia, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BÖRJESSON, Elisabet; TORSTENSSON, Lennart. 2000. New methods for determination of glyphosate and (aminomethyl)phosphonic acid in water and soil. **Journal of Chromatography A.**, Amsterdam, v. 886, p. 207-216.

BRASIL. Ministério da Saúde. 2001. Portaria n. 1469, de 29 de dezembro de 2000. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 02 jan. 2001. Seção 1, p. 19-23.

BRASIL. Ministério da Saúde 1989. Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a Pesquisa, a Experimentação, a Embalagem e Rotulagem, o Transporte, o Armazenamento, a Comercialização, a Propaganda Comercial, a Utilização, a Importação, a Exportação, o Destino Final de resíduos e Embalagens, o Registro, a Classificação, o Controle, a Inspeção e a Fiscalização de Agrotóxicos, seus Componentes e Afins, e dá outras Providências. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 12 ago. 1989.

CARDOSO, Fernando Penteadó; PEREIRA, Manoel Henrique; DERPSCH, Rolf; MARINHO, José Roberto; BATMANIAN, Garo; MARTINS, Osmar Pires; CHAVES, Henrique M. Leite; PORTUGAL, Alberto Duque; HANNAS, César Temístocles; ROMANO, Paulo Afonso; SILVA, João Baptista da; SATURNINO, Helvécio Mattana; LANDERS, John N. 1997. **O meio ambiente e o plantio direto**. Brasília: EMBRAPA. 116 p.

CASTRO, Nilza Maria; CHEVALLIER, Pierre; GOLDENFUM, Joel. 2000. **Projeto Potiribu atualização 1989-1998**: dados básicos de fluviometria e pluviometria. Porto Alegre: Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS. v. 1. (Recursos Hídricos. Publicação n. 35).

CHEAH, Uan-Boh; KIRKWOOD, Ralph C.; LUM, Keng-Yeang. 1998. Degradation of four commonly used pesticides in Malaysian agricultural soil. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington, v. 34, p. 955-960.

CHEVALLIER, Pierre; CASTRO, Nilza M. 1991. **As precipitações na região de Cruz Alta e Ijuí – RS – Brasil**. Porto Alegre: Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS. 25 p. (Recursos Hídricos. Publicação n. 24).

CIOLA, Remolo. 1998. **Fundamentos da cromatografia a líquido de alto desempenho**. São Paulo: Edgard Blücher. 179 p.

COWELL, John E.; KUNSTMAN, James L.; NORD, Paul J.; STEINMETZ, Jerry R.; WILSON, Gloria R. 1986. Validation of an analytical residue method for analysis of glyphosate and metabolite: an interlaboratory study. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**. Washington, v. 34, p. 955-960.

COX, Caroline. 1998. Glyphosate (Roundup). **Journal of Pesticide Reform**, Eugene, v. 18, n. 3, p. 3-17.

DALLEGRAVE, Eliane; MANTESE, Fabiana D; COELHO, Ricardo Soares; PEREIRA, Janaína Drawans; DALSENER, Paulo Roberto; LANGELOH, Augusto. 2003. The teratogenic potential of the herbicide glyphosate – Roundup® in wistar rats. **Toxicology Letters**, Amsterdam, v. 142, p. 45-52.

DORES, Eliana Freire Gaspar de Carvalho; FREIRE, Ermelinda Maria De-Lamonica. 2001. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – análise preliminar. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 1, p. 27-36.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 1999. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos. 412 p.

EMPRAPA. 2004. **Sistema de produção 6: tecnologias de produção de soja** -região central do Brasil – 2005. Disponível em: <http://www.cnpso.embrapa.br/download/central_2005.pdf>. Acesso em: 15 out. 2004.

FEITOSA, Fernando Antônio Carneiro; MANOEL FILHO, João. 1997. **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. Fortaleza: CPRM. 412 p.

FENG, J. C. AND D. G. THOMPSON. 1990. Fate of glyphosate in a Canadian forest watershed. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington, v. 38, p. 1118-1125.

FOSTER, Stephen; CHILTON, P. J. 1996. As the land so the water. The effects of agricultural cultivation on groundwater. In: **AGRICULTURAL Threats to Groundwater Quality**: workshop proceedings. Zaragoza: IHP/UNESCO. p. 15-43.

FRANZ, John E.; MAO, Michael K.; SIKORSKI, James A. 1997. **Glyphosate: a unique global herbicide**. Washington: American Chemical Society. 653 p.

FORLANI, G., MANGIACALLI, A., NIELSEN, E., SUARDI, C.M., 1999. Degradation of the phosphonate herbicide glyphosate in soil: evidence for a possible involvement of unculturable microorganism. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 31, n. 7, p. 991–997.

FRIES, Marcos Rubens; DALMOLIN, Ricardo Simão Diniz. 1997. **Atualização em recomendação de adubação e calagem**: ênfase em plantio direto. Santa Maria: Departamento de Solos da UFSM. 131 p.

GLASS, R. L. 1983. Liquid chromatographic determination of glyphosate in fortified soil and water samples. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington, v. 31, p. 280-282.

GLASS, R.L. 1987. Adsorption of glyphosate by soils and clay minerals. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington, v. 35, p.497-500.

GLYPHOSATE analysis. 2000. **Bulletin. Bio-Rad Laboratories**, Hercules, n. 1591, p. 1-4.

GREENPEACE. Campanha de Engenharia Genética. 2004. **Soja transgênica Roundup Ready da Monsanto**: o que mais pode dar errado? Disponível em: <<http://www.greenpeace.org.br/transgenicos>>. Acesso em: 05 set. 2004.

HARRIS, Daniel C. 2001. **Análise química quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC. 862 p.

HERTWIG, Kurt Von. 1983. **Manual de herbicidas – desfolhantes, desseccantes, fitorreguladores e bioestimulantes**. 2. ed. São Paulo: Ed. Agronômica Ceres. 669 p.

HIRATA, Ricardo; JAHNEL, Marcelo. 1996. Agricultural contaminant risk on groundwater quality in Brazil. In: **AGRICULTURAL Threats to Groundwater Quality: workshop proceedings**. Zaragoza: IHP/UNESCO. p. 135-144.

IPAGRO. 1989. Atlas agroclimático. Rede Meteorológica. Estado do Rio Grande do Sul, 3, mapa nº 232.

JACOMINI, Analu Egydio. 2002. **Bioacumulação do herbicida atrazina pelas espécies de bivalves límnicos *Anodontites trapesialis* (Lamarck, 1819) e *Corbicula fluminea* (Müller, 1774)**. 89 p. Dissertação (Mestrado em Biologia Comparada) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

JONGE, Hubert de; JONGE, Lis Wollesen de. 1999. Influence of pH and solution composition on the sorption of glyphosate and prochloraz to a sandy loam soil. **Chemosphere**, Oxford, v. 39, n. 5, p. 753-763.

MACHADO, Paulo Affonso Leme. 2001. **Direito ambiental brasileiro**. 9. ed. São Paulo: Malheiros. 1031 p.

MCBRIDE, M.; KUNG, K. 1989. Complexation of glyphosate and related ligands with iron (III). **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 53, p. 1668-1673.

MARQUES, Paulo Roberto Brasil de Oliveira; NUNES, Gilvana Silva; QUEIROZ, Maria Eliana Ribeiro de; SOUZA, Hildo Serafim de; SANTOS, Tereza Cristina Rodrigues dos. 2002. Análise de pesticida em amostras ambientais oriundas da barragem Boa Esperança (PI/MA Brasil): avaliação preliminar. **Pesticidas**: revista de toxicologia e meio ambiente, Curitiba, v. 12, p. 13-30.

MATTOS, Maria Laura Turino; PERALBA, Maria do Carmo Ruaro, DIAS, Sílvio; PRATA, Fábio; CAMARGO, Larissa. 2002. Monitoramento do glifosato e do seu metabólito (ácido aminometilfosfônico) na água de lavoura de arroz irrigado. **Pesticidas**: revista de toxicologia e meio ambiente, Curitiba, v. 12, p. 145-154.

MEDEIROS, Joana Darc Freire de. 2004. **Variabilidade espacial do conteúdo de água no solo na bacia do Arroio Donato-RS**. 141 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) – Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MELLO, M^a Tereza Condesso de; BURBANO, Juan Caballero; LLEDÓ, Lucila Candela. 1997. Caracterización de la movilidad del herbicida glifosto mediante estudos de laboratorio y de campo. Análisis de su evolución a través de la zona no saturada (zns) del acuífero costero del maresme (Barcelona). **Hidrogeología**, v. 13, p. 57-72.

MEURER, José Egon. 2000. **Fundamentos em química do solo**. Porto Alegre: Gênese. 174 p.

MILES, Carl J.; MOYE, H. Anson. 1988. Extraction of glyphosate herbicide from soil and clay minerals and determination of residues in soils. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington, v. 33, p. 486-491.

MORILLO, Esmeralda; UNDABEYTIA, Tomas; MAQUEDA, Célia. 1997. Adsorption of Glyphosate on the Clay Mineral Montmorillonite: Effect of Cu (II) in Solution and Adsorbed on the Mineral. **Environmental Science e Technology**, Washington, v. 31, n. 12, p.3588-3592.

NIMER, Edmon. 1989. **Climatologia do Brasil**. 2. ed. Rio de Janeiro: IBGE. 421 p.

OLIVEIRA, Ane Lourdes Marques de. 2002. **Simulação da codisposição de resíduos de Mansate[®] 800 com resíduos sólidos urbanos durante a fase metanogênica**. 215 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) – Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

OPPENHUIZEN, Mark E.; COWELL, John E. 1991. Liquid chromatographic determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in environmental water: collaborative study. **Journal of Association of Official Analytical Chemists**, Arlington, v. 74, n. 2, p. 317-323.

PAULETTI, Volnei. 1999. A importância da palha e da atividade biológica na fertilidade do solo. In: CURSO SOBRE ASPECTOS BÁSICOS DE FERTILIDADE E MICROBIOLOGIA DO SOLO SOB PLANTIO DIRETO, 3., 1999, Cruz Alta. **Resumos de palestras**. Passo Fundo: Aldeia Norte. p. 56-66.

PICCOLO, A.; CELANO, G.; CONTE, P. 1996. Adsorption of Glyphosate by humic substances. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington, v. 44, p. 2442-2446.

PRADO, Helio do. 1991. **Manejo dos solos: descrições pedológicas e suas implicações**. Campinas: Nobel. 116 p.

PRATA, Fábio. 2002. **Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina.** 148 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

RAIJ, Bernardo Van. 1981. **Avaliação da fertilidade do solo.** 2. ed. Piracicaba: Instituto da Potassa. 142 p.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. de. 1995. **Guia dos Herbicidas.** 3. ed. Londrina: IAPAR. 696p.

ROY, N. Dibyendu; KONAR, Samir K.; BANERJEE, Satinath; CHARLES, Douglas A., THOMPSON, Dean G.; PRASAD, Raj. 1987. Persistence, movement, and degradation of Glyphosate in selected Canadian boreal forest soils. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington, v. 37, p. 437-440.

RÜEGG, Elza Flores; PUGA, Flávio Rodrigues; SOUZA, Maria Célia Martins de; ÚNGARO, Maria Thereza S.; FERREIRA, Marilene da S.; YOKOMIZO, Yuriko; ALMEIRA, Waldemar F. 1991. **Impacto dos agrotóxicos sobre o ambiente, a saúde e a sociedade.** 2. ed. São Paulo: Cone. 94 p.

SANTOS, Gabriel de Araújo; CAMARGO, Flávio A. de O. 1999. **Fundamentos da matéria orgânica do solo.** Porto Alegre: Gênese. 508 p.

SILVA, Marcelo Dutra da. 2002. **Diagnóstico da qualidade da água na microbacia hidrográfica Arroio do Pilão – Pelotas-RS.** 64 p. Dissertação (Mestrado em Solos) – Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. 2004. **Manual de adubação e calagem para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. Porto Alegre: SBCS. Núcleo Regional Sul. 394 p.

SOUZA, Tomaz Alves de. 2004. **Avaliação de metodologia analítica de glifosato em solo por CG-EM**. 76 p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande.

SOUZA, A. P.; FERREIRA, F.A.; SILVA, A.A.; CARDOSO, A.A., RUIZ, H.A. 1999. Respiração microbiana do solo sob doses de glyphosate e de imazapyr. **Planta Daninha**, Jaboticabal, v. 17, n. 3, p. 387-398.

SPANN, Kevin P.; HARGREAVES, Phillip A. 1994. The determination of glyphosate in soil with moderate to high clay content. **Pesticide Science**, Oxford, v. 40, p. 41-48.

STRECK, Edemar Valdir; KÄMPF, Nestor; DALMOLIN, Ricardo Simão Diniz; KLAMT, Egon; NASCIMENTO, Paulo César do; SCHNEIDER, Paulo. 2002. **Solos do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: Ed. da UFRGS. 126 p.

SCHULTZ, Lucenio Arno. 1978. **Manual do plantio direto: técnicas e perspectivas**. Porto Alegre: Agropecuária, 84p.

TEDESCO, Marino José; GIANELLO, Clesio; BISSANI, Carlos Alberto; BOHNEN, Humberto; VOLKWEISS, Sérgio Jorge. 1995. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed. rev. e ampl. Porto Alegre: Departamento de Solos da UFRGS. 174 p.

TRANSGÊNICOS: os grãos que assustam. 2003. **Revista Veja**, São Paulo, n. 43, p. 92-103, out.

VEIGA, F.; ZAPATA, J. M; MARCOS, M. L. Fernandez; ALVARES, E. 2001. Dynamics of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in a forest soil in Galicia, north-west Spain. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 271, p. 135-144.

VELLOSO, A. C. X.; SANTOS, G. A.; RAMOS, D. P. 1982. Capacidade de troca de cátions e adsorção de fosfato de solos sob vegetação de Cerrado do Amapá. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 17, p.27-32.

VIERO, Ana Claudia. 2004. **Análise da geologia, geomorfologia e solos no processo de erosão por voçorocas: bacia do Taboão, RS.** 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) – Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

WILLIAMS, Gary M.; KROES, Robert; MUNRO, Ian C. 2000. Safety evaluation and risk assessment of the herbicide roundup and its active ingredient, glyphosate, for humans. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, Duluth, v. 31, p. 117-165.

WIREN-LEHR, S.; KOMOBA, D.; GLABGEN, W. E. 1997. Mineralization of [¹⁴C] glyphosate and its plant-associated residues in arable soils originating from different farming systems. **Pesticide Science**. Oxford, v. 51, n. 4, p. 436–442.

YONG, Raymond N.; MOHAMED, Abdel M.O.; WARKENTIN, Benno P. 1992. **Principles contaminant transport in soils**. Amsterdam: Elsevier. 327 p.